
Google





Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie und Mineralogi

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenscha
den 31. März 1847.

Siebenundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1848.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Unorganische Chemie.

Über die ungleiche relative Quantität von Wärme, welche sich bei dem Verbrennen verschiedener Körper entwickelt, führte ich im vorigen Jahresberichte, S. 23, die Untersuchungen von Grassi und einige wenige Resultate von Fabre und Silbermann an. Die letzteren haben ihre Untersuchungen weiter fortgesetzt und darüber der französischen Academie der Wissenschaften eine Reihe von Abhandlungen eingereicht, welche im Druck noch nicht mitgetheilt worden sind. Ein Auszug daraus gibt folgende, hier bemerkenswerthe Resultate. *Allgemeine chemisch-physikalische Verhältnisse.* Wärme, Entwickelung derselben beim Verbrennen der Körper.

1. Ein Gramm Wasserstoff entwickelt beim Verbrennen 34188 Wärme-Einheiten. Grassi hatte 34660 und Dulong fast dieselbe Quantität erhalten.

2. Kohle, Holzkohle und Zuckerkohle entwickelte, wenn 1 Gramm zu Kohlensäure verbrannte, nach einer Mittelzahl von 5 fast übereinstimmenden Versuchen 8086,2 Wärme-Einheiten; aber wenn die Kohle zu Kohlenoxydgas verbrannte, nur 2480,62. Ein Gramm Kohlenoxyd entwickelte beim Verbrennen zu Kohlensäure 2402,7 W. E. Aber Diamant und Graphit, natürlicher sowohl als auch beim Gusseisenschmelzen hervorgebrachter, gaben höchstens, wie im vori-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 215.

27

gen Jahresberichte angeführt wurde, der erstere 7879 und die letzteren 7827. Ist dieser Unterschied durch einen Wasserstoffgehalt in der Kohle entstanden? Um dieses auszumitteln, wurde die Kohle mit Wasser und Säuren ausgelaugt und in Chlorgas geglüht, um allen Wasserstoff auszuziehen. Aber sie behielt ihr Vermögen, beim Verbrennen dieselbe Quantität von Wärme zu entwickeln, wie vorher, wo sie in einer Temperatur von 1000° verkohlt und dann lange Zeit weiss geglüht worden war. Sie schliessen daraus, dass die Kohle in diesem Zustande keinen Wasserstoff enthält. Der Schluss kann eben sowohl richtig als auch unrichtig sein, weil es nicht so entschieden ist, dass ein Supercarburetum von Wasserstoff diesen an Chlor, wenn man es darin glüht, abgibt, nicht einmal dass es davon an Sauerstoff mehr abgibt, als die Quantität, womit der Theil von Kohle, welcher verbrannt wurde, verbunden war. Es muss also noch als unentschieden angesehen werden, ob dieses Resultat von dem ungleichen allotropischen Zustande der Kohle herrührt, oder von einer Portion Wasserstoff, was leicht zu entdecken ist, wenn man die Kohle in Sauerstoff verbrennt, und das Wasser, wenn es dabei hervorgebracht wird, aufsammelt. Kohle von organischen Stoffen enthält ausserdem eine gewisse, in Säuren nicht lösliche Quantität von den Stoffen, welche beim völligen Verbrennen die Asche bilden [1]). Aber diese dürften hierbei nicht bemerkenswerth einwirken, da die Zuckerkohle, welche sie nicht enthalten darf, ein gleiches Resultat giebt.

3. Kohlenwasserstoffgas in Minimum = CH^4 gab auf 1 Gramm 13158 W. E. Nimmt man an, dass

---

1) Meine Forelärningar i Djurkemien, D. 2. S. XXII.

der Wasserstoff darin dieselbe Anzahl von Wärme-Einheiten, wie beim Verbrennen von reinem Wasserstoffgas, entwickelt hat, und berechnet danach, wie viel 1 Gramm von der Kohle dann gegeben hat, so erhält man nicht mehr als 5953, 6 W. E. Demnach hat also bei der Bildung dieser Verbindung eine vorhergehende Entwickelung von Wärme stattgefunden, welche nun die Quantität vermindert hat, welche bei ihrer Verbrennung erhalten wird. Die im vorigen Jahresberichte, S. 24, nach Grassi angeführte Zahl gab nur 7945,8, also kaum mehr als die Hälfte. Hier kommt viel darauf an, wer die Verbindung CH^4 am freiesten von Wasserstoffgas gehabt hat, ein Umstand, der von grosser Wichtigkeit ist, welcher aber sehr schwer erreicht werden kann.

Elaylgas (ölbildendes Gas) dagegen gab 11900 W. Einheiten. Grassi fand 10756. Fabre und Silbermann fanden bei Berechnung ihres Resultats, dass Kohlenstoff und Wasserstoff hier dieselbe Quantität von Wärme gegeben hatten, wie jeder für sich, nämlich 1 Gramm Kohle hatte 8083,5 W. E. gegeben.

4. Sie haben mehrere flüchtige organische Körper, besonders aus der Klasse der Alkohol- und Aetherarten, worunter viele isomerische vorkommen, verbrannt und die Entwickelung von Wärme dabei bestimmt, und haben dabei gefunden, dass die Verbindungsart bedeutend auf die entwickelte Quantität von Wärme einwirkt, so dass isomerische Körper von ungleicher Art eine ungleiche Anzahl von Wärme-Einheiten entwickeln; wasserhaltige Essigsäure z. B. gab 3505 W. E., während das damit isomerische ameisensaure Methyloxyd dagegen 4197 gab, beide sind nämlich $= C^4H^8O^4$, aber in der ersteren sind Wasserstoff und Sauerstoff schon vorher zu Wasser ver-

einigt, in dem letzteren dagegen noch nicht, woraus sich das Resultat a priori voraussehen lässt. Unter suchungen dieser Art, sind von der grössten theo retischen Wichtigkeit und können zu höchst wich tigen Resultaten führen. Ich hoffe daher, dass ich in Zukunft wieder darauf werde zurückkommen kön nen, wenn Fabre's und Silbermann's Arbeit aus führlich mitgetheilt sein wird.

5. Kohle, welche in Stickoxydulgas zu Kohlen säure verbrennt [1]), zeigt allerdings eine weniger leb hafte Verbrennung, als im Sauerstoffgas, aber i entwickelt viel mehr Wärme, bis zu 10841 Wärm Einheiten. Fabre und Silbermann leiten dies davon her, dass das Stickoxydulgas, welches aus Volumen Stickgas und 1 Volum Sauerstoffgas beste condensirt von 3 zu 2 Vol., das Sauerstoffgas al von 1 zu 2 Vol. ausgedehnt enthält, und komm dadurch veranlasst auf ein theoretisches Raisonn ment über ein Dedoublement des Molécules, was d durch die Ursache dieser grösseren Wärme-Entw ckelung darzulegen suchen, indem sie es dur einen Versuch unterstützen, welcher zeigt, da Kohle, wenn sie auf Kosten von Silberoxyd zu Ko lensäure verbrennt, eben so viel Wärme entwick wie in Sauerstoffgas. Dieses Verhalten würde a voraussetzen, dass sich bei der Vereinigung des S bers mit Sauerstoff keine Wärme entwickele. I her nehmen sie an, dass in dem Silberoxyd e eben so beschaffene Halbirung vorkomme, und d das, was wir 1 Atom Silberoxyd nennen, aus 2 h ben (dedoublés) Atomen Silber und 2 halben Atom Sauerstoff bestehe, bei deren Halbirung eine hin

1) L'Institut, Nro 654, p. 242.

chende Menge von Wärme gebunden werde, um bei der Vereinigung Wärme zu entwickeln, und dennoch einen solchen Ueberschuss davon zurückzuhalten, dass die Kohle beim Verbrennen auf Kosten des Silberoxyds eben so viel Wärme entwickelt, wie im Sauerstoffgas. Diese Erklärungsweise gehört ganz zu denen, welche so oft gemacht werden, wenn man nothwendig erklären will, was noch nicht erklärt werden kann. Die wichtige Beobachtung, welche dadurch erklärt werden würde, gehört nämlich zu einem noch geheimnissvollen Räthsel, wozu wir den Schlüssel nicht gefunden haben, nämlich zu den heftigen Wärme-Entwickelungen, welche stattfinden, wenn sich der Stickstoff von seinen Verbindungen mit Sauerstoff, Salzbildern und Metallen trennt.

6. Ein Gramm Schwefel bringt bei seiner Verbrennung dieselbe Quantität Wärme hervor, in welcher von seinen 3 allotropischen Modificationen man ihn auch anwendet, nämlich 2213,8 bis 2229,5 W. E. Dies ist jedoch eine nothwendige Folge davon, dass er schon bei einer niedrigeren Temperatur in die dritte übergeht, als zur Verbrennung erforderlich ist.

Kohlensulfid gibt, wenn es zu Kohlensäure und zu schwefliger Säure verbrennt, von 1 Gramm 3400,4 Wärme-Einheiten, welche 255,1 W. E. mehr ausmachen, als beide Bestandtheile für sich verbrannt hervorbringen würden. Dies kann leicht eine Folge davon sein, dass der Schwefel vor der Vereinigung mit Sauerstoff nicht aus der a Modification übergeht.

Abria [1]) hat gefunden, dass Wasserstoff, wenn er sich mit Chlor zu Salzsäuregas vereinigt, von 1 Liter von jedem Gas, bei 0° und 0m,76 Barometerhöhe,

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 167.

dass der gefüllte Schenkel wie ein Heber wirkte, s entstand kein Sieden bei + 100°. Darauf bracht er den Apparat in andere Bäder, welche vorher au + 113°, + 121°, + 128° und + 132° erhitzt wa ren, aber in keinem trat Sieden ein; so dass als luftfreies Wasser im luftleeren Raume noch nicht be + 132° siedet. Die Temperatur in diesem Bade welches eine Lösung von Chlorcalcium war, wurd dann durch eine untergesetzte Lampe erhöht, so das sie ziemlich rasch stieg. Auf einmal wurde das Wasser mit einer Art Explosion in die Kugeln geworfen Die Temperatur war dabei in dem Bade + 138°, und die in dem Wasser schätzt er auf + 135°. Demnach hatte also die Zusammenhangskraft des Wassers im luftleeren Zustande der Verwandlung in Gas be Wärmegraden widerstanden, welche in gewöhnlicher Fällen 1½, 2, 2½ und 3 Atmosphären-Druck entsprechen.

Dass dabei in dem Wasserhammer kein Gegendruck die Ursache dieses Verhaltens war, legte er dadurch dar, dass er einen geraden, vorher schwach erwärmten Wasserhammer ein Stück unter der Kugel abschnitt und den mit luftfreiem Wasser fast angefüllten Schenkel über eine brennende Spirituslampe hielt Es zeigte sich kein Merkmahl von Sieden, aber nach einigen Augenblicken wurde das Wasser mit einem Knall herausgeschleudert, verwandelt in Dampf, der die Luft umher mit Nebel erfüllte.

Donny schliesst daraus, dass Flüssigkeiten, welche kein fremdes Gas absorbirt enthalten, nur von der Oberfläche aus Gasform annehmen oder verdunsten, gleich wie dies der Fall ist mit flüchtigen festen Körpern, und dass sie im Innern zwischen ihren kleinsten Theilchen ihren Zusammenhang behalten, bis der

Wärmegrad so hoch wird, dass diese Zusammensetzung gebrochen werden kann, wobei sich dann augenblicklich eine so grosse Menge Dampf auf einmal bildet, dass die Temperatur dadurch auf einen bestimmten, für jedes verschiedene Liquidum ungleichen Grad erniedrigt wird, d. h. auf den sogenannten Siedepunkt.

Dies ist gerade das Phänomen des stossenden Siedens, welches dadurch befriedigend erklärt wird.

Hieraus folgt denn, dass die Luft, welche Flüssigkeiten enthalten und welche darin so hartnäckig inhärirt, dass es kaum möglich ist, die letzte Spur davon zu entfernen, die Leichtigkeit ihres Siedens dadurch befördert, dass unendlich kleine Luftblasen den Zusammenhang unterbrechen, und dass zuletzt, wenn die Luft durch das Sieden völlig ausgetrieben worden ist, das Sieden stossend werden muss.

Donny hält dieses Phänomen für die häufigste Ursache der Explosionen der Dampfkessel, und er schlägt zur Vermeidung derselben vor, während des Siedens geringe Quantitäten von Luft oder noch besser von lufthaltigem Wasser einzupressen.

Bei dieser Gelegenheit muss jedoch daran erinnert werden, dass schon Magnus bei seinen vortrefflichen Untersuchungen über die Tension des Wassers (Jahresb. 1846, S. 44) ebenfalls zu demselben Resultat gekommen ist, wie Donny, dass nämlich die Cohaesion des luftfreien Wassers dasselbe so zusammenhält, dass es nicht eher als in einer über + 100° liegenden Temperatur siedet, wobei denn ein grosser Theil davon auf einmal mit explosionsähnlicher Heftigkeit in Dampf verwandelt wird.

Gefrieren des Wassers im luftleeren Raume.

Lawrence Smith [1]) hat darauf aufmerksam ge-

1) Chem. Gaz. Nr. 83, p. 134.

macht, einen wie grossen Einfluss die geringe wärmeleitende Eigenschaft des Gefässes auf die Hervorbringung von Eis im luftleeren Raume hat. Ein Uhrglas wurde durch die Flamme einer Lampe berusst, so dass es inwendig schwarz war; dann wurden 10 Tropfen Wasser darauf gebracht, welche nun darauf ruheten, ohne den Russ zu benetzen. In Zeit von 4 Minuten waren sie im luftleeren Raume zu Eis erstarrt, ohne dass es erforderlich war, irgend einen Körper zur Condensirung des Wassergases mit hineinzustellen, sondern nur durch Auspumpen. Dies glückte nicht, wenn das Wasser auf einem reinen Uhrglase eingesetzt wurde. Berusst man eine Aushöhlung in einem Korke auf dieselbe Weise, so kann man in weniger als in 4 Minuten eine Unze Wasser im luftleeren Raume über Schwefelsäure in Eis verwandeln.

Elektricität. Leitungsvermögen fester und flüssiger Körper.

E. Becquerel [1]) hat eine wichtige Arbeit über das Leitungsvermögen der Elektricität fester und flüssiger Körper ausgeführt. Wiewohl diese Arbeit gänzlich in das Bereich der eigentlichen Physik gehört, so will ich hier doch einige von seinen Resultaten mittheilen.

Das Leitungsvermögen der folgenden Metalle verhält sich wechselseitig, verglichen mit dem des reinen Silbers, bei 0° = 100 genommen, wie die hier folgende Tabelle ausweist:

---

1) Ann. de Ch. et Phys. XVII, 242.

Metalle.	Leitungsvermögen bei 0°.	Leitungsvermögen bei + 100°, verglichen mit dem des Silbers bei 0°.	Leitungsvermögen bei + 100°, verglichen mit dem des Silbers bei + 100°.
Reines Silber	100	71,316	100
Reines Kupfer, geglüht	91,517	64,919	91,030
Reines Gold	64,960	48,489	67,992
Cadmium	24,579	17,506	24,547
Zink	24,063	17,596	24,673
Zinn	14,014	8,657	12,139
Eisen, geglüht	12.350	8,387	11,760
Blei	8,277	5,761	8,078
Platin, geglüht	7,933	6,688	9,378
Quecksilber, destillirt	1,7387	1,5749	2,2083

Diese Resultate legen dar, was schon vorher im Allgemeinen bekannt war, dass das Leitungsvermögen der Metalle mit einer steigenden Temperatur abnimmt, dass aber dies nicht für alle Metalle in einem gleichen Verhältnisse stattfindet, sondern in einem für jedes Metall eigenthümlichen. Geglühete und dann wieder erkaltete Metalle leiten besser, als nach dem Schmieden oder Auswalzen. Aber selbst zwischen diesen beiden Zuständen ist das Verhältniss für jedes Metall verschieden.

Das Leitungsvermögen der Salzlösungen steht so weit unter dem der Metalle, dass die davon am besten leitende dennoch ungefähr 1 Million Mal weniger leitend ist, als Silber bei 0°. Ihr Leitungsvermögen steigt mit dem Wärmegrade, so dass es bei + 100° drei bis 4 Mal grösser sein kann, als bei 0°. Salze, welche nicht gar zu leicht löslich im Wasser sind, geben eine um so mehr leitende Lösung, je concentrirter diese ist, aber solche Salze, welche zerfliessen oder sonst sehr leicht löslich sind, z. B. salpetersau-

res Kupferoxyd und schwefelsaures Zinkoxyd, haben ein Maximum im Leitungsvermögen bei einem gewissen Concentrationsgrade; werden die Lösungen davon concentrirter, so nimmt das Leitungsvermögen mit der Concentration ab; wodurch sie das eigenthümliche Verhalten zeigen, dass man davon zwei Lösungen von ungleicher Stärke haben kann, welche genau gleich leiten. Wahrscheinlich würde dies mit allen Salzen stattfinden, wenn sie dazu hinreichend löslich wären.

Mariotti'sches Gesetz für die Zusammendrückung der Gase.

Es ist bekannt, dass sich die Luft zusammendrücken lässt, und dass Mariotte durch Versuche dargelegt hat, dass die Zusammendrückung dem Druck proportional ist. Dies hat den Namen Mariotti'sches Gesetz bekommen. Dieses Gesetz ist nachher völlig richtig angenommen worden, besonders in Betreff der beständigen Gase: Sauerstoffgas, Stickgas, atmosphärische Luft und Wasserstoffgas. Hierüber hat Regnault 1) neue und sehr wichtige Untersuchungen angestellt, welche dieses Gesetz nicht bestätigen.

Das allgemeine Resultat seiner Versuche besteht darin, dass Sauerstoffgas, Stickgas und die atmosphärische Luft bei einem geringen Druck, d. h. bei dem von einigen Atmosphären, keine bestimmbare Abweichung von dem Gesetz zeigen, dass aber eine Abweichung bei einem nach und nach wachsenden Druck immer mehr bemerkbar wird, d. h. dass sich das Volum des Gases mehr vermindert, als dem Druck entspricht.

Das Wasserstoffgas zeigt dagegen ein entgegengesetztes Verhalten; nachdem es bei niedrigen Graden des Drucks dem Mariotti'schen Gesetz zu fol-

1) L'Institut Nr. 669., p. 358.

gen schien, fängt es bei einem höhern Druck an, sich weniger, als dem Druck entspricht, zusammenzuziehen, und seine Elasticität verhält sich darin, wie die von einer Stahlfeder.

Dieses Verhalten hat etwas Unerwartetes, und es sieht aus wie eine Ausnahme von den übrigen Gasen. Regnault hat jedoch versucht, eine Erklärung davon zu geben. Der Wärmegrad, worin die Zusammendrückung geschieht, hat einen grossen Einfluss bei diesen Versuchen. Geschieht die Zusammendrückung bei + 100°, so folgt die Luft nach dem Mariotti'schen Gesetze bei einem Druck, unter welchem sie bei 0° davon abweicht. Er hält es für wahrscheinlich, dass es ebenso für ein jedes Gas eine ungleich hohe Temperatur giebt, worin es sich wie das Wasserstoffgas verhält, und einem gewissen höhern Druck einen grösseren Widerstand leistet, als dem Druck entspricht, dass es aber, wenn der Druck darüber hinaus vergrössert wird, zu dem in niedrigeren Wärmegraden stattfindenden Verhältniss wieder zurückkommt, d. h. sich mehr zusammenzuziehen, als dem Druck entspricht. Der Unterschied zwischen dem Wasserstoffgas und den übrigen Gasen liegt also darin, dass diese Temperatur für das Wasserstoffgas schon bei 0° fällt, während sie dagegen für Sauerstoffgas und Stickgas viel höher ist. Es bleibt noch übrig, die Richtigkeit dieser Ansicht durch Versuche zu bestätigen.

Ungleiche Condensation zusammengesetzter Gase nach ungleichen Wärmegraden.

Ich erwähnte im Jahresberichte, 1846, S. 423, und 1847, S. 134, der merkwürdigen Untersuchungen von Cahours und Bineau, welche ausweisen, dass zusammengesetzte Gase bei ungleich hohen Temperaturen ihre Grundstoffe in einem ungleichen Condensa-

tions-Zustande enthalten können. Versuche dieser Art sind von Bineau[1]) fortgesetzt worden, wobei er das specif. Gewicht der Gase in niedrigeren Temperaturen durch eine genaue Bestimmung ihrer Tension aufzufinden gesucht hat, wozu er ein Instrument ausdachte und zusammensetzte, welches in Zukunft zu wichtigen Aufklärungen zu führen verspricht, aber auf dessen Beschreibung ich hier nicht eingehen kann. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass das Gas von concentrirter, wasserhaltiger Essigsäure bei + 20° ein specif. Gewicht von 3,96 hat. Wenn 1 Atom wasserfreier Essigsäure, wie es nach anderen Verbindungsarten wahrscheinlich ist, 2 Volumen entspricht, so ist ihr theoretisches specif. Gewicht in Gasform = 3,5256. Ein Atom Wasser entspricht ebenfalls 2 Vol. und sein theoretisches specif. Gewicht ist dann = 0,6217. Wenn sich dann 1 Atom oder 2 Vol. von jedem vereinigt haben mit einer Condensation von 4 zu 2 Vol., so ist das specif. Gewicht = 4,147, was 3,96 so nahe kommt, als man bei Versuchen von dieser Beschaffenheit erwarten kann. Im Uebrigen zeigen diese Versuche ziemlich variirende Resultate, selbst in der zweiten Zahl, so dass das specif. Gewicht unter = 20° bei einigen nicht höher als zu 3,75 ausfiel. Aber über + 30° fing es an beständig abzunehmen, bis es bekanntlich bei + 145° zu einer Condensation von 4 zu 3 Vol. überging und dann 2,765 wurde. Bei + 200° wurde es von 4 Vol. ausgemacht, so dass es also ohne alle Condensation = 2,0736 wurde.

Ich habe in mehreren der vorhergehenden Jah-

---

1) Ann. de Ch. et de Ph. XVIII, 226.

resberichte bei Abhandlung von hiermit in Verbindung stehenden Gegenständen diejenigen, welche Untersuchungen dieser Art unternehmen, auf den Nutzen und die Klarheit in der Uebersicht aufmerksam zu machen gesucht, wenn bei den flüchtigen zusammengesetzten Körpern auch das Volum der zusammengesetzten Körper, welche in ihre Verbindung eintreten, und welche als für sich gebildet angesehen werden können, ehe sie in die gasförmige Verbindung eintraten, in Betracht gezogen wird, wodurch sich dann die Condensation herausstellt, welche beide vereinigten Gase erlitten haben. Aber ich habe niemals gesehen, dass diese Erinnerung beachtet worden ist. Dumas hatte einmal festgestellt, dass in den zusammengesetzten Gasen sich die zusammengerechnete Summe der Volume von den Grundstoffen zu 4 Vol. von dem zusammengesetzten Gas condensirt hätten, und dies ist auch mit wenigen Ausnahmen für gasförmige zusammengesetzte Körper der zweiten Ordnung richtig, d. h. für die, worin 2 zusammengesetzte Körper der ersten Ordnung in Verbindung getreten sind. Aber es trifft selten bei zusammengesetzten Körpern der ersten Ordnung ein, wofür wir in der unorganischen Chemie die Beispiele mit Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasser, Wasserstoffsulfid und Ammoniak haben, wenn auch Beispiele bekannt sind, z. B. mit der Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, wo 1 Aequivalent 4 Volumen entspricht.

Durch Vernachlässigung dieses Verhaltens ist Bineau dazu veranlasst worden zu glauben, dass die wasserhaltige Essigsäure nur bei + 200° ein normales, und in Temperaturen darunter anomale specifische Gewichte zeige.

Mit der Ameisensäure hat Bineau noch ausführ-

lichere Versuche angestellt. Bei den niedrigen Temperaturen von + 10 bis + 16° variirte das Resultat zwischen 3,13 und 3,23, worauf das specif. Gewicht sinkt. Zwischen + 111 und + 118° erhält es sich zwischen 2,13 und 2,22, und bei + 216° ist es 1,61. Machen wir dieselbe Berechnung für die Ameisensäure, wie bei der Essigsäure, so haben sich bei den niedrigsten Temperaturen 1 Atom oder 2 Vol. Ameisensäuregas und 1 Atom oder 2 Vol. Wassergas vereinigt, mit einer Condensation von 4 zu 2 Vol., wonach das berechnete specif. Gewicht zu 3,18 ausfällt. Bei + 111° bis + 118° ist die Condensation von 4 zu 3 Vol., wonach das specif. Gewicht = 2,12 ist, und bei + 216° haben sie sich ohne Condensation zu 4 Vol. verbunden, mit dem berechneten specif. Gewicht = 1,59.

Mit Schwefelsäure, welche bei gewöhnlicheren Lufttemperaturen keine bestimmbare Tension zeigt, wurden nach Duma's Methode Versuche angestellt, welche gaben:

Bei + 332°	Specif. Gewicht =	2,50
345°	—	2,24
365°	—	2,42
416°	—	1,69
498°	—	1,68

Wir sehen dieselben Abweichungen mit der Temperatur. Wenn 1 Atom wasserfreier Schwefelsäure, wie die Versuche darzulegen scheinen, 2 Vol. entspricht, und sich diese mit 2 Vol. Wassergas vereinigt haben, ohne Condensation zu 4 Vol., so ist das specif. Gewicht nach der Rechnung 1,6947, d. h. wenn die Säure über + 400° hat. Bei einer Condensation von 4 zu 3 Vol. ist das specif. Gewicht = 2,26, oder gleich dem bei + 345°. Dass sie darunter eine ge-

ringe Einmengung von wasserhaltiger Säure von einer Condensation zu 2 Vol., deren specif. Gewicht = 3,39 wäre, enthält, scheint das höhere specif. Gewicht auszuweisen, nämlich 2,50 bei + 332°, weil gasförmige Körper, welche keine Condensation nach einem bestimmten Naturgesetz erlitten haben, nicht angenommen werden können.

Bineau hat ausserdem gefunden, dass das specif. Gewicht des Schwefels in Gasform ähnliche Variationen zeigt, welche er in Zukunft auszumitteln beabsichtigt. Frankenheim hat sie früher angedeutet, und Dumas' Versuche gaben ein 3 mal höheres specif. Gewicht des Schwefelgases, als das theoretische = 2,2196, indem er es = 6,617 fand.

Wiewohl der Streit über die Richtigkeit der Prout'schen Hypothese, nach welcher alle Atomgewichte Multipla mit ganzen Zahlen vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs sein sollen, als zum zweiten Male ausgekämpft anzusehen war, nachdem ihn Dumas noch einmal hervorgerufen hatte, so hat es doch nicht an Zweiflern gefehlt, welche versucht haben, ob er nicht zum dritten Male zum Vortheil für die geraden Multipla unternommen werden könne. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 39, Gerhardt's übereilte Versuche an, die beweisen sollten, dass das Atomgewicht des Chlors 450 sei. Dieses ist von Marignac[1]) mit der Gründlichkeit beantwortet worden, welche seine Arbeiten auszeichnet. Er hat durch Versuche über die Zusammensetzung des essigsauren Silberoxyds das Atomgewicht des Silbers bestimmt, welches auf das Genaueste mit dem früher gefundenen übereinstimmte. 100 Theile essigsaures

Atomgewichte.

Des Chlors.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX. 284.

Silberoxyd liessen 64,664 Theile metallisches Silber zurück, wonach das Atomgewicht des Silbers, berechnet nach den bekannten Atomgewichten von 4 C + 6 H + 4 O, zu 1350,38 ausfällt. Daraus kann dann das Atomgewicht des Chlors nach der wohlbekannten Zusammensetzung des Chlorsilbers berechnet werden, unabhängig von der streitigen Zusammensetzung des chlorsauren Kali's, welches Gerhardt besser, als seine Vorgänger, analysirt zu haben glaubte, und wonach das Atomgewicht dann auf eine von den Zahlen fällt, zwischen denen es sich nach den älteren Versuchen gehalten hatte, wodurch also Gerhardt's grosser Irrthum in die Augen fallend wird.

Des Bleis. Unter Marignac's Versuchen über diesen Gegenstand befindet sich einer über die Zusammensetzung des Chlorbleis. Er erhielt bei 3 Versuchen aus 100 Theilen Chlorblei 103,01, 103,29 und 103,39 Th. Chlorsilber. Bei einem Versuche waren 103,35 Th. erhalten worden, wodurch Marignac's Versuche also das für das Blei angenommene Atomgewicht bestätigen.

Des Kohlenstoffs. Strecker[1]) hat Liebig's und Redtenbacher's Analysen von mehreren pflanzensauren Salzen (Jahresb. 1842, S. 76) zur Bestimmung des Atomgewichts vom Kohlenstoff einer mathematischen Berechnung unterworfen, wonach er aus diesen Analysen das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 75,415 herleitet. Ohne auf diese Zahl einen besonderen Werth zu legen, dass sie die richtige sei, zeigt er darauf durch Berechnung einiger Analysen, z. B. des Benzins, Naphtalins, Camphers und der Benzoësäure, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs etwas höher als 75 sein müsse, weil man aus allen etwas mehr Kohlen-

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. LIX, 265.

säure erhält, als dem Kohlengehalte nach diesem Atomgewichte entspricht. Ich halte seine Bemerkungen für wichtig als ein Beitrag, um das verheerende Multipel-Fieber zu hemmen.

Des Chlors, Silbers und Kaliums.

Ein aufrichtiger Freund der Prout'schen Hypothese, Maumoné [1]), hat, unterstützt durch Dumas' Rath, wiewohl nicht unter seiner unmittelbaren Leitung mit ehrlichem Ernst das schwierige Problem der Atomgewichte des Chlors, Silbers und Kaliums zu lösen gesucht, in der Hoffnung, sie mit der Hypothese in Uebereinstimmung zu bringen. Die Versuche sind mit aller erdenklichen Sorgfalt ausgeführt, sind wohl geordnet, und machen ihm viele Ehre. Auch er begann die Herleitung des Atomgewichts für das Silber nach dem des Kohlenstoffs im oxalsauren und im essigsauren Silberoxyd, und er bekam auf diese Weise als Mittelzahl = 1350,3225 für das Atomgewicht des Silbers. Bei der Verwandlung des Silbers in Chlorsilber fand er dieselbe Vermehrung im Gewicht, welche Andere vor ihm gefunden hatten, so dass also die Prout'sche Hypothese auf diese Weise nicht gerechtfertigt werden konnte. Er analysirte auch das chlorsaure Kali, und er glaubt die Analyse desselben sicherer ausgeführt zu haben, als jeder seiner Vorgänger, besonders da er weniger zurückbleibendes Chlorkalium fand, wie diese, nämlich nach einer Mittelzahl von 7 Versuchen, bei denen 20 bis 39 Grammen von dem Salze angewandt wurden, 60,791 Proc. Aber dabei fand der unerwartete Umstand statt, dass die Retorte für jeden Versuch ungefähr um 0,04 Grm. an Gewicht zunahm, was er vom Kali aus der umgebenden Kohle ableitet, von Aussem in das Glas eingedrungen, ohne

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII. 41.

den Glanz der Oberfläche desselben zu verändern. Es ist klar, das diese Erklärung nicht angenommen werden kann. Aber was auch diese Gewichtsvermehrung der Retorte durch den Versuch veranlasst haben mag, so wird dadurch das vermeintlich zuverlässigere Resultat der Versuche ohne allen Werth.

Seine Versuche führten zuletzt zu folgenden Atomgewichten:

Chlor	443,669
Silber	1350,322
Kalium	487,004

Damit aber durch diese Zahlen die Hypothese nicht verliere, so stellt er das halbe Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 6,25 als Einheit auf, nach welcher die Multipla genommen werden sollen, und bekommt dann:

Chlor	443,75	= 6,25 ×	71
Kalium	487,50	=	78
Silber	1350,00	=	216.

Er scheint sich nicht erinnert zu haben, dass wenn dieses auch mit den festen Körpern Kalium und Silber wohl versucht werden kann, es doch nicht möglich ist, auf diese Weise das Gewicht von 1 Vol. Wasserstoffgas mit dem Gewicht von 2 Volumen Sauerstoffgas zu vergleichen, um genaue Multipla zu erhalten, denn wenn die Voraussetzung wahr ist, so muss das multiple Verhältniss auch unter gleichen Volumen stattfinden, sonst würde man ja nicht verhindert sein, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs zu nehmen, um dadurch eine so niedrige Einheit zu bekommen, dass sie ohne bemerkenswerthes Schrauben geeignet wird, alle durch Versuche gefundenen Zahlen zu geraden Multipla zu machen.

Scheerer [1]) hat einige Versuche zur Bestimmung des Atomgewichts vom Magnesium angestellt. Dies geschah durch Zersetzung einer gewogenen Quantität von reiner schwefelsaurer Talkerde. Sie wurde in Wasser aufgelöst, durch Chlorbarium im Ueberschuss zersetzt, und der Niederschlag 48 Stunden lang damit an einem warmen Ort digeriren gelassen, worauf er ihn gut auswusch, zuerst mit verdünnter Salzsäure und darauf mit siedendem Wasser, und glühete. Nach 4 Versuchen, wobei das Atomgewicht der schwefelsauren Baryterde = 1456,04 genommen wurde, fiel das Atomgewicht des Magnesiums aus zu: Atomgewicht des Magnesiums.

151,43
151,04
150,69
151,22.

Die Mittelzahl davon ist = 150,97 oder um 7,14 niedriger, als sie früher erhalten wurde. Bei einem späteren Versuche hat Scheerer [2]) jedoch gefunden, dass die schwefelsaure Baryterde, wenn sie durch Glühen mit kohlensaurem Natron zersetzt und dann weiter behandelt wurde, sich sehr schwach talkerdehaltig zeigte. Nach Abrechnung derselben stieg die Mittelzahl auf 151,14. Inzwischen, da es nicht bestimmt werden kann, ob die Talkerde in Gestalt von schwefelsaurem Salz oder als Chlormagnesium vorhanden war, so lässt dies eine Unsicherheit übrig, in Folge welcher Scheerer beabsichtigt, die Bestimmung dieses Atomgewichts auch auf anderen Wegen zu versuchen. Während des Drucks dieser Zeilen hat L. Svanberg in der Öfvers. af K. V. Ak. För-

1) Öfvers. af K. V. Ak. Förhandlingar, III, 291.
2) Das. IV, 68.

handl. IV, S. 120 angezeigt, dass er es nach einer Mittelzahl von 7 Versuchen = 154,49 gefunden habe.

An den im dritten Theile der letzten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie gemachten Atomgewichtsbestimmungen, worin ich von den Angaben Erdmann's und Marchand's abgewichen bin, haben diese Chemiker [1]) Erinnerungen gemacht zur Vertheidigung der von ihnen bestimmten Zahlen. Ich habe, mit aller Achtung für die rühmlichen Bemühungen dieser Chemiker, in dem Lehrbuche die Gründe angeführt, welche mich veranlasst haben, von ihren, aus dem Multipel-Verhältniss in den meisten Fällen abgeleiteten Zahlen abzuweichen, und ich glaube da auch hinreichende Gründe für die von mir angenommenen Bestimmungen angeführt zu haben.

Untersuchungen über Atomvolum und über die Ableitung des Siedepunkts u. s. w. aus dem Atomgewicht und dem specifischen Gewicht.

Ueber die in mehreren der vorhergehenden Jahresberichte erwähnten Untersuchungen von Ammermüller, H. Kopp und Schröder über die Ableitung gewisser allgemeiner Gesetze aus dem Atomvolum, specif. Gewichte, Siedepunkte, und über die darauf gestützten Berechnungen, hat Marignac [2]) eine mit grosser Klarheit und Einfachheit abgefasste Beurtheilung der grösseren oder geringeren Sicherheit in den Resultaten mitgetheilt, zu welchen diese Forschungen geführt haben, und welche meiner Ansicht nach von denen aufmerksam gelesen zu werden verdient, welche erfahren wollen, was durch diese Forschungen für die Wissenschaft gewonnen worden ist, ohne selbst Zeit und Anlass zu haben, in den Arbeiten der an-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 65.

2) Archives d. Scienc. phys. et naturelles. Par de la Rive, Marignac et Pictet. I, 1.

geführten Verfasser die darin aufgestellten Sätze und Beweise selbst zu studiren und zu prüfen.

Auch die im vorigen Jahresberichte, S. 48, angeführte Arbeit von Playfair und Joule hat Marignac einer Prüfung unterworfen, und er ist dadurch zu dem Urtheil gekommen, dass die von ihnen aufgestellten Resultate nichts weniger als beweisend sind, und dass wenn sie, als sie ihre Resultate aufstellten, beachtet hätten, dass alle Umstände, z. B. Temperatur, Quantität des Lösungswassers u. s. w. gleich gewesen wären, sie zu anderen Resultaten geführt worden wären, welche nicht die Gesetze und Verhältnisse bestätigen, die sie dargelegt zu haben glauben.

Ueber denselben Gegenstand hat sich auch Griffin [1]) geäussert. Nachdem er auf den unberechenbaren Vortheil aufmerksam gemacht hat, welcher aus Dalton's, so wie aus Playfair's und Joule's ausgeführten und bestätigten Sätzen dadurch folgen würde, dass man aus dem specif. Gewicht von Lösungen mit entscheidender Sicherheit den Inhalt derselben, oder nach diesem das specif. Gewicht berechnen könnte, wird er bei einem Versuche zur Anwendung dieser Gründe für einen solchen Zweck zu dem Resultat geführt, dass entweder die von Playfair und Joule dargelegten Sätze keinen allgemeinen Grund haben, oder dass er bei seinen Versuchen und Berechnungen auf eine unerklärliche Weise irre geführt sei. Darauf folgen werthvolle Versuche und Tabellen über das Verhältniss zwischen dem Inhalt und dem specif. Gewicht von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure.

Berechnung des specif. Gewichts der Körper nach ihren Atomgewichten.

Ich führte im Jahresberichte 1841, S. 17, verschie-

1) Phil. Mag. and Journ. of Sc. XXIX, 289.

dene Forschungen von Persoz an, angestellt in der Absicht, um aus dem Atomgewicht eines Körpers das specif. Gewicht zu berechnen. Dieses Problem ist auf's Neue von Eimbrodt [1]) aufgenommen und nach anderen Principien behandelt worden, indem er von der Annahme ausgeht, dass die Atomgewichte von Wasser und von einem anderen zusammengesetzten Körper einander entweder gleich sind oder doch gleich werden, wenn man sie mit einer Zahl in den folgenden Reihen dividirt:

	2	4	8	16	32
oder	1	5	3	6	12

Aber um diesen empirischen Satz anzuwenden, musste er gleich von Vorne herein annehmen, dass das specif. Gewicht des Sauerstoffs in Gasform 1,1088 sein müsse, und nicht wie es gefunden worden ist = 1,10563, und danach auch das specif. Gewicht des Wassers in Gasform um gleich viel erhöhen. Dieser Umstand setzt den Werth der Speculation bedeutend herab. Er hat ihn an 50 zusammengesetzten Körpern: Oxyden, Sulfureten, Salzen und einigen organischen Verbindungen, geprüft, zuweilen mit einer sehr genauen Uebereinstimmung zwischen seiner Rechnung und dem Resultat der unmittelbaren Wägung.

Er hat denselben empirischen Satz auf die Grundstoffe nicht anwendbar gefunden, aber anstatt dessen zu zeigen gesucht, dass die specif. Gewichte derselben, proportional ihren Atomgewichten berechnet, Multipla von dem des Kaliums sind mit 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 und 13. Die Einheit für diese Multipla

---

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 1.

fällt dann zu $\frac{1}{8}$ von dem specifischen Gewicht des Kaliums aus.

Krystallisation schwerlöslicher Salze auf geritztem Grunde.

Ueber das eigenthümliche Phänomen, dass sich schwerlösliche Salze, welche sich aus einer Lösung ausfällen wollen, hauptsächlich auf solchen Stellen ansetzen, welche kurz vorher in der Flüssigkeit mit einem anderen Körper berührt worden waren, hat Waller [1]) verschiedene Versuche angestellt. Dieses Verhalten wurde von Wollaston bei der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde entdeckt, womit auch Waller seine Versuche wiederholte. Aber dasselbe Phänomen findet bei allen durch Vermischen von zwei Lösungen hervorgebrachten schwerlöslichen Salzen statt, die sich nicht augenblicklich niederschlagen.

Waller fand, dass wenn man das Glas mit einem Glasstabe oder mit der Spitze einer frisch geschnittenen Feder streicht, ehe die Lösung hineingegossen wird, diese Striche dann auf die nachher folgende Krystallisation keine Wirkung ausüben. Wird der Strich gemacht, nachdem eine der Flüssigkeiten, gleichgültig welche von beiden, hineingegossen worden ist, so bleibt, wenn darauf die andere hinzu gegossen wird, der Strich ebenfalls ohne Wirkung. Die Striche müssen gemacht werden, nachdem beide Lösungen darin zusammengebracht worden sind, wenn die Krystallisation vorzugsweise auf ihnen stattfinden soll.

Waller fand ferner, dass wenn man eine hinreichend verdünnte Lösung von einem Talkerdesalze auf eine Glasplatte bringt, dazu eine ebenfalls verdünnte Lösung von phosphorsaurem Natron, welche mit wenigem kohlensauren Ammoniak versetzt worden ist, und darauf mit einer Feder einen Strich

1) Phil. Mag. XXVIII, 84.

durch die Flüssigkeit macht, sich in wenig Augenblicken eine feine Krystallisation in der Richtung des Strichs absetzt, zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit und nachher auf den Boden derselben. Die erstere Figur, welche durch Luftströme leicht zerstört wird, fällt nicht so regelmässig aus, wie die letztere, aber sie weist immer hinreichend klar aus, dass der Zug der Feder durch die Flüssigkeit auf ihre beiden Flächen gewirkt hat, und dass bei der oberen nicht die Gegenwart eines festen Körpers oder eine andere Veränderung darauf das vorzugsweise Absetzen in der Richtung des Strichs bestimmt, eine Beobachtung, welche, verglichen mit der, dass ein vor dem Vermischen der Salze gemachter Strich ohne Einfluss ist, zeigt, dass wir noch keinen Leitfaden für die Ursache des Phänomens erhalten haben.

Glas ist ausserdem keine nothwendige Bedingung; die Oberfläche, auf welcher die Flüssigkeit ruht, kann von jedem beliebigen Körper sein, nur muss sie so glatt sein, dass das Phänomen bemerkt werden kann, sie findet dann statt, am schlechtesten jedoch auf Metallen. Er betrachtete das abgesetzte Salz unter einem Mikroscope, und er hat eine Zeichnung davon gegeben. Aus dieser erkennt man, dass er den Strich mit einer gespaltenen Feder gemacht hat; das Meiste hat sich an den Seiten des Strichs abgesetzt und sehr wenig zwischen diesen, aber viel mehr ausserhalb denselben. Ein nachher quer durch einen zuerst gemachten gezogener Strich hebt die Wirkung von jenem ersteren auf. Das Abgesetzte bildet feine, unregelmässige Schuppen. Wird die Flüssigkeit vorsichtig abgegossen und das Glas getrocknet, so kann man mit einem zarten Federbart diese Schuppen entfernen, aber nicht an den Rändern des Strichs, wo sie fest

genug sitzen, um der Feder nicht nachzugeben. Wenn diese Figuren von zweifach-weinsaurem Kali ausgemacht werden, so sitzen sie nicht fest, sondern sie lösen sich nach einer Weile ab, und wenn man Buchstaben geschrieben hat, so kann man Stücke davon lose liegen oder in der Flüssigkeit umhergeführt sehen.

Waller hat nachher die hier stattfindenden Phänomene mit den Figuren verglichen, welche sich aus Dämpfen absetzen, z. B. aus den Dämpfen des Quecksilbers bei photographischen Versuchen. Er giebt sich dabei viele Mühe zu beweisen, dass Wasserdunst nicht von Blasen ausgemacht wird, sondern von Tropfen, dem entgegen, was früher Saussûre und Andere dargelegt haben. In Betreff alles dieses muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Atmosphärische Luft.

Lassaigne [1]) hat die Luft in einem Auditorium untersucht, nachdem dasselbe zur Vermeidung eines Luftwechsels 1½ Stunde lang verschlossen gewesen war und sich 55 Personen darin so lange aufgehalten hatten. Das Volum der Luft in diesem Zimmer betrug 276480, und das der darin vorhandenen Personen 3520 Liter. Vor dem Oeffnen des Zimmers sammelte er zwei Portionen von der Luft auf, die eine nahe am Boden und die andere 3''',80 darüber. Er fand in der

	oberen	unteren
Sauerstoffgas	19,80	20,10
Stickgas	79,58	79,35
Kohlensäuregas	0,62	0,55.

Diese Luft weicht also nicht bedeutend im Sauerstoffgehalte von der äusseren ab, aber der Kohlen-

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 477.

säuregehalt war in dem Theil derselben, welcher am nächsten die Personen umgab, 12 Mal grösser geworden, als in der freien Luft.

Lewy [1]) hat die Luft im Seewasser und in Teichen untersucht, wobei seine Resultate im Ganzen die von Morren (Jahresbericht 1846, S. 51.) bestätigen. Er fand die Grenzen für Variationen weniger ausgedehnt, was aber wohl seinen Grund in den verschiedenen Jahreszeiten, worin beide arbeiteten, haben kann. In solchen Abdämmungen des Seewassers, worin sich weder Pflanzen noch Thiere befanden, war das Luftgemenge ziemlich unveränderlich, z. B. 51,5 Proc. Stickgas, 33,4 Proc. Sauerstoffgas und 16,1 Kohlensäuregas. Fanden sich darin Schaalthiere, so war das Kohlensäuregas mit Schwefelwasserstoffgas verunreinigt, welches diesen Thieren nicht schädlich zu sein scheint.

Metalloide und deren Verbindungen unter sich Sauerstoff-Ozon.

Schönbein [2]) hat seine Bedenken geäussert, Marignac's und De la Rive's auf Versuche gegründete Ansicht (Jahresb. 1847, S. 58) anzunehmen, dass Ozon eine allotropische Modification vom Sauerstoff sei. Er fand die Eigenschaften desselben denen des Wasserstoffsuperoxyds so ähnlich, dass er nicht von der Annahme abgehen konnte, dass das Ozon Wasserstoff enthalte. Aber er scheint nicht darauf bedacht gewesen zu sein, dass sich der Sauerstoff im Wassersuperoxyd vielleicht ebenfalls in derselben Modification befinden, und dass dieses selbst auch in der Salpetersäure, in den Säuren des Chlors, u. s. w. der Fall sein kann.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 5.
2) Poggend. Ann. LXVII, 79.

In einer späteren Abhandlung [1]) hat er bestimmter seine Ueberzeugung ausgesprochen, dass das Ozon aus Wasser und Sauerstoff bestehe, und er hat gezeigt, dass es von den meisten organischen Körpern aufgenommen wird, ohne dass er dabei jedoch mehr als flüchtige Bemerkungen gibt, z. B. dass Stärke den Geruch nach Ozon ganz wegnimmt, dass Holzalkohol dadurch den Geruch nach Ozon annimmt, u.s.w.

Gewiss gibt es im Augenblick keine chemische Untersuchung, welche so wichtig ist und so von der Wissenschaft gefördert wird, als die Darstellung der wissenschaftlichen Geschichte des Ozons in allen ihren Einzelheiten, und gewiss auch keine, welche dem so unerwartete Resultate darbieten wird, welcher den Muth hat, sie mit Ernst zu unternehmen, und sie nicht bloss mit allgemeinen Bemerkungen um sie herum zu gehen.

Wasserstoff. Wasser.

Grove [2]) hat angekündigt, dass Wasser durch eine sehr hohe Temperatur in seine Bestandtheile zersetzt werden kann. Dies sieht sehr sonderbar aus, indem man nicht einsieht, weshalb sie sich nicht wieder vereinigen sollten, wenn die Temperatur wieder niedriger wird. Nach der citirten Angabe würde die Zersetzung durch einen zur Kugel geschmolzenen Platindraht geschehen, welcher durch eine hydroelektrische Entladung in Wasser von + 96° weissglühend erhalten wird. Zufolge mündlichen Berichts von Personen, welche im Septbr. 1846 der Versammlung der British Association in Southampton beigewohnt haben, soll diese Zersetzung auch in der Art stattgefunden haben, dass ein enges Platinrohr

1) Poggend. Ann. LXVII, 89.
2) Chem. Gaz. Nr. 96. p. 406.

mit einem harfeinen Canal durch eine Löthrohr-Vor richtung ein Stück lang weissglühend erhalten wurd während man in das eine Ende des Rohrs Wasse eintreten und mittelst eines angemessenen Drucks lang sam durch die weissglühende Stelle desselben treibe liess, wodurch es sich in Sauerstoffgas und Wasser stoffgas zersetzte, welche aus dem anderen Ende de Rohrs heraustraten und dann aufgesammelt werde konnten. Wenn diese Zersetzung stattfindet, so rühı sie offenbar von der durch die Hitze gesteigerten ka talytischen Kraft des Platins her, und sie ist nicl eine unmittelbare Folge der Hitze. Faraday ha schon vor langer Zeit angegeben, dass sich ein i sehr hoher Temperatur entwickeltes Wasserstoffga nicht mehr durch Platinschamm mit Sauerstoffgas z Wasser vereinigen lasse, und dadurch erscheint d Resultat begreiflich. Es dürfte dies wohl in Zukun der Gegenstand einer ausführlichen Mittheilung u darauf einer Prüfung werden.

Stickstoff. Salpetersäure.

Schönbein [1]) hat sich in mehreren Abhandlun gen bemüht, Thatsachen aufzustellen, welche bewe sen sollen, dass wasserhaltige Salpetersäure $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, nic existirt, sondern dass sie eine Verbindung von $\ddot{\ddot{N}}$ + sei. Es ist eine sonderbare Weise Theorien zu mache wenn man sich von einer, mit dem ganzen übrig chemischen Lehrgebäude consequenten Ansicht zu e nem Schluss raisonnirt, welcher davon eine Au nahme macht. Auf einem so gegen die Grundlagen f eine richtige Aufstellung von Theorien führenden We kommt man auch niemals zu etwas Anderem, als Irrungen. Schönbein nimmt an, wie oben a

1) Poggend. Ann. LXVIII, 211. 217. 225. Journ. f. pra Chem. XXXVII, 129.

geführt wurde, dass das Ozon eine isomerische Modification vom Wasserstoffsuperoxyd und die salpetersauren Salze Verbindungen von N̈ mit Superoxyden von den basischen Metallen seien. Wenn sich auch diese Ansicht auf einen Theil der neutralen salpetersauren Salze anwenden lässt, so strandet sie doch bei den Oxydulsalzen und bei den basischen Salzen, und sie fällt gänzlich bei der Frage: Was ist salpetersaures Aethyloxyd? Die Gründe für seine Art zu sehen sind: Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure bringen ungefähr gleiche Oxydationen bei gewöhnlichen Temperaturen hervor, wofür er eine Menge von factischen, wohl bekannten Beweisen aufzählt. Wenn wir voraussetzen, was nach De la Rive's und Marignac's Versuchen völlig bewiesen zu sein scheint, nämlich dass Ozon eine allotropische Modification vom Sauerstoff ist, welche die Eigenschaft besitzt, bei gewöhnlichen Temperaturen in Verbindungen einzutreten, so folgt daraus, dass sie in ihren Wirkungen mehr oder weniger allen den Körpern ähnlich sein muss, welche das Vermögen haben, Sauerstoff in niedrigen Temperaturen mitzutheilen.

Kolbe [1]) hat dargelegt, dass wenn ein stickgashaltiges Gemenge von Kohlenwasserstoffgas und einem Ueberschuss an Sauerstoffgas durch den elektrischen Funken über Quecksilber abgebrannt wird, sich die Innenseite des Glases mit einem feinen grauen Staube von durch die Hitze verflüchtigtem Quecksilber bedeckt. Betrachtet man dieses mit einem Vergrösserungsglase, so erkennt man darin kleine weisse Krystalle, welche nach den damit angestellten Versuchen salpetrigsaures Quecksilberoxydul sind. Dabei findet

Salpetersäure, gebildet beim Verbrennen.

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LIX, 208.

man mehr Sauerstoff verschwunden, als dem Kohlenstoff und Wasserstoff in dem untersuchten Gase entspricht.

Geschieht der Versuch mit reinem Sauerstoffgas und reinem Wasserstoffgas, so bekommt man ebenfalls den grauen Quecksilberstaub auf der Innenseite des Glases, aber keine Krystalle darin, und Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verschwinden im richtigen Verhältnisse zu einander, ehe das Quecksilber oxydirt wird.

Die Bildung der Salpetersäure scheint dabei durch die höhere Temperatur bedingt zu werden, welche entsteht, wenn das verbrennende Gas wenig verdünnt ist, und sie kann dadurch verhindert werden, dass man das Gas, welches verbrannt werden soll, mit einem anderen Gas, z. B. mit atmosphärischer Luft vermischt, bis damit nahe das Verhältniss erreicht ist, worin es nicht mehr durch elektrische Funken entzündet wird. (Vergl. Jahresb. 1847, S. 65). Er brennt dann bei einer viel niedrigeren Temperatur ab und ohne Bildung von Salpetersäure, wofür Kolbe eine grosse Menge von Versuchen zum Beweise anführt.

Prüfung auf ihre Reinheit.

Man hat als Prüfung der Salpetersäure auf einen Gehalt an Eisen angegeben, dass sie sich röthet, wenn man einige Tropfen von einer Rhodankaliumlösung hineintropft, und hat diese Röthung einem Eisengehalte zugeschrieben. In Folge der Zweifel, welche Trommsdorff über die Richtigkeit dieser Nachweisung eines Eisengehalts geäussert hatte, wurde Kipp [1]) veranlasst, darüber eine Untersuchung anzustellen, wobei es sich zeigte, dass eine von Eisen völlig freie

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 32.

Salpetersäure dieselbe Farben-Reaction hervorbringen kann, dass aber gewisse Proben von Salpetersäure sie nicht hervorbringen. Da eine im Uebrigen reine Salpetersäure keinen anderen fremden Bestandtheil enthalten kann, als ein niedrigeres Oxyd vom Stickstoff, so versuchte Kipp, eine Portion Salpetersäure zu destilliren, theils über zweifach-chromsaures Kali und theils über braunes Bleisuperoxyd, und er fand dann, dass das Destillat nicht mehr durch eine Lösung von Rhodankalium geröthet wurde, während es, wenn dann Stickoxydgas hineingeleitet wurde, diese Eigenschaft im hohen Grade bekam. Blosses Kochen reichte nicht hin, die letzte Spur von dem niedrigeren Oxydationsgrade abzuscheiden.

Was der rothe Körper ist, lässt Kipp unentschieden. Von denen, welche man vermuthen kann, ist Rubean der wahrscheinlichste, dessen Bildung aus Rhodanwasserstoffsäure leicht erklärlich ist, wenn sich Wasser dabei auf die Weise zersetzt, dass für 1 At. Sauerstoff, welches sich mit dem niedrigen Oxydationsgrade des Stickstoffs vereinigt, 1 Aequivalent Wasserstoff in die Rhodanwasserstoffsäure eintritt.

Höherer Oxydationsgrad des Stickstoffs.

Bekanntlich hat Barreswill 1) aus Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd einen höheren Oxydationsgrad von Chrom hervorgebracht, der sich mit blauer Farbe auflöst, leicht zerstörbar ist und welcher nach seinen Versuchen aus 2 Atomen Chrom und 7 Atomen Sauerstoff besteht. Wie es scheinen will, so hat er wegen der Aehnlichkeit in der Farbe mit der blauen Färbung, welche reine Salpetersäure bei einem gewissen Concentrationsgrade oder bei starker Abkühlung annimmt, den Schluss gezogen, dass die blaue Flüssig-

1) L'Institut; Nr. 664, p. 320.

keit einen der blauen Chromsäure entsprechenden höheren Oxydationsgrad = $N^2 + 7O$ enthalte, und er hat einige Versuche angeführt, dies wahrscheinlich zu machen. Man muss zugeben, dass es zu den unwahrscheinlichsten Wahrscheinlichkeiten gehört, wenn in den Fällen, wo vorzugsweise niedrigere Oxydationsgrade des Stickstoffs gebildet werden, auch ein höherer entstehen sollte, als vorher bekannt war, und Barreswill hat keinen Versuch angeführt, der beweist, dass bei der Zerstörung Sauerstoffgas frei oder freier Sauerstoff angewandt wird.

Schwefel.
Schwefelsäure.

Anthon [1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass im Handel 2 Arten von rauchender Schwefelsäure vorkommen, welche in Böhmen fabricirt werden, von denen die eine braun und die andere farblos und auch zugleich ein wenig stärker ist. Beide werden aus calcinirtem Vitriol bereitet, und bei der Bereitung beider wird ein wenig Wasser in die Vorlage gegossen, um dieses mit der übergehenden wasserfreien Säure zu übersättigen, bis das Product rauchend geworden ist. Zu der weissen wird ein wenig Salpetersäure dem Wasser zugesetzt, wodurch diese salpetersäurehaltig wird und in Folge dessen einen Theil der Praeparate zerstört, zu deren Bereitung man sie anwendet, z. B. zur Auflösung von Indigo. Die Angabe, das man Wasser in der Vorlage vorschlägt, dürfte jedoch nicht gegründet sein, weil nach der gewöhnlichen Vorschrift gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure angewandt wird, wodurch kein Theil von der bei der Operation gebildeten wasserfreien in wasserhaltige verwandelt zu werden braucht.

---

1) Buchn. Repert. z. R. XLI, 367.

Dupasquier [1]) hat arsenikhaltige Schwefelsäure untersucht. Leider ist die im Handel vorkommende concentrirte Schwefelsäure häufiger arsenikhaltig, als man glaubt. Dieser Umstand ist insbesondere bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von Arsenikvergiftungen zu beachten. Nach seinen Versuchen, welche sehr zuverlässig zu sein scheinen, ist das Arsenik darin in Gestalt von Arseniksäure enthalten, die Schwefelsäure kann daher davon abdestillirt werden, ohne dass man zu befürchten hat, dass Arsenik mit übergeht, wenn man dabei ein stossendes Sieden vermeidet, wodurch sonst Theile von dem noch nicht abdestillirten Theil übergeworfen werden können.

Um die Säure von ihrem ganzen Gehalt an Arsenik zu befreien, reicht weder eine Destillation mit Salzsäure hin, um dadurch das Arsenik als Arseniksuperchlorür zu verflüchtigen, noch eine Behandlung der verdünnten Säure mit Schwefelwasserstoff. Dagegen geschieht die Entfernung leicht durch Schwefelalkali. Die Schwefelsäure wird mit Wasser verdünnt, bis sie ein specif. Gewicht von 1,6 (50° Beaumé) erhalten hat, der durch die Verdünnung noch warmen Flüssigkeit eine Lösung von Schwefelalkali zugesetzt und damit gut durchgerührt, worauf sich nach einer Weile alles Arsenik als Schwefelarsenik niedergeschlagen hat, häufig dunkel gefärbt durch einen Bleigehalt. Es ist klar, dass die Schwefelbasis dabei im Ueberschuss zugesetzt werden muss. Aber da hierdurch die Säure mit dem neugebildeten schwefelsauren Salze verunreinigt werden würde, so zieht es Dupasquier vor, das Schwefelbarium anzuwenden, welches durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohlenpulver

3) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 415.

erhalten wird, woraus sich dann schwefelsaurer Baryt mit dem Schwefelarsenik niederschlägt. Die Säure wird dann durch einen Trichter filtrirt, dessen Röhre mit Asbest verstopft worden ist, und darauf eingekocht oder so, wie sie dann ist, angewandt. Im Marsh'schen Apparate gibt sie keine Spur von Arsenik zu erkennen.

Neue Säure des Schwefels.

Vor mehreren Jahren bemerkte Th. Thomson, dass das Magma, welches durch wechselseitige Zersetzung von feuchtem Wasserstoffsulfid und schwefliger Säure entsteht, sauer reagirt und von Schwefel ausgemacht wird, der mit einer eigenthümlichen Säure durchtränkt ist, welche er als aus Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt betrachtete, ohne sie genauer zu untersuchen. Einige andere Chemiker glaubten gefunden zu haben, dass die Säure durch Behandlung mit Wasser verschwinde und dass die Endproducte nur Schwefel und Wasser seien, worauf die Sache völlig vergessen wurde.

Sie ist nun von Neuem von Wackenroder [1]) aufgenommen worden, der jedoch, wie es scheint, keine Kenntniss von den älteren Versuchen Thomson's hatte. Wackenroder zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass dabei eine neue Säure entsteht, welche er *Pentathionsäure* nennt, und welche aus 5 Atomen Schwefel und 5 At. Sauerstoff besteht. Um diese Säure daraus zu erhalten, wird Wasser mit schwefligsaurem Gas vollkommen gesättigt, dann schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, bis die Flüssigkeit darnach riecht und darauf reagirt, und dann verdunstet, bis aller überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt worden ist. Der gefällte Schwefel befindet

---

1) Archiv d. Pharm. XLVIII, 272. XLVIII, 140.

sich im Zustande von $S\gamma$; er ist weich und so zertheilt, dass er durch das Filtrum geht, und die Flüssigkeit nicht eher klar erhalten wird, als bis man blanke Kupferstreifen darin hat stehen und so oft hat erneuern lassen, bis diese darin zuletzt metallisch bleiben (durch Wasserstoffgas reducirtes Kupfer würde wahrscheinlich wirksamer sein). Will man die Flüssigkeit rascher klar machen, so stellt man sie auf schwach geglühte Kupferdrehspäne, wodurch sie sich bald klärt, aber auch zugleich ein wenig Kupferoxyd auflöst. Durch Auflösen von Kochsalz in der Flüssigkeit oder durch Sättigen derselben mit einer Base, z. B. mit kohlensaurem Alkali, scheidet sich der Schwefel ebenfalls ab, aber man hat dann die Säure nicht mehr rein.

Die geklärte saure Flüssigkeit lässt sich bis zu einem specif. Gewicht von 1,37 concentriren. Sie schmeckt dann sauer und zugleich bitter, ist geruchlos, ohne Farbe, röthet stark Lackmuspapier und verändert sich nicht bei mehrere Monate langer Aufbewahrung in der Luft. Beim starken Abkühlen setzt die concentrirte Flüssigkeit nadelförmige Krystalle ab, welche jedoch nicht besonders untersucht werden konnten. Kocht man sie in einer Retorte, so geht zuerst Schwefelwasserstoff weg, darauf kommt schweflige Säure und Wasser, während die Flüssigkeit in der Retorte durch sich darin absetzenden Schwefel trübe wird und gewöhnliche Schwefelsäure enthält.

Sie gibt mit Salzbasen neutrale Salze, aber es ist noch nicht geglückt, diese ohne Zersetzung in fester Form zu erhalten, weder durch Verdunsten noch durch Vermischen ihrer Lösung mit Alkohol, wenn man den Niederschlag davon ausnimmt, welcher gebildet wird,

wenn man die mit Baryt gesättigte Säure mit einer Lösung von Bleizucker vermischt.

Wackenroder bestimmte die Zusammensetzung auf folgende Weise: In luftfreies Wasser wurde schwefligsaures Gas bis zu einer gewissen Sättigung eingeleitet. Von dieser Flüssigkeit wurde ein abgewogener Theil durch Einleiten von Chlorgas in Schwefelsäure verwandelt, dann mit Chlorbarium ausgefällt und der gefällte schwefelsaure Baryt gewogen, wodurch der Gehalt an schwefliger Säure darin bekannt wurde. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff im Ueberschuss in Pentathionsäure verwandelt, dann durch Auflösen von Chlornatrium darin der Schwefel ausgefällt, dieser ausgewaschen, getrocknet und geschmolzen gewogen. Diese Quantität entsprach der, welche abgeschieden werden muss, wenn 5 Atome $\ddot{S}$ und 5 Atome HS hervorbringen: $5\dot{H}$, 5S und 1 Atom S^5O^5. Das Hauptresultat wurde jedoch durch Verwandlung der neugebildeten Säure in Schwefelsäure und Ausfällen dieser mit Chlorbarium erhalten. Der Sauerstoff darin war durch Bestimmung der Quantität der von Anfang an darin aufgelösten schwefligen Säure bekannt, und die Quantität des Schwefels wurde durch die Fällung mit Chlorbarium bekannt. Die Resultate stimmten so zusammen, dass 1,4704 Schwefel mit 0,6944 Sauerstoff verbunden gewesen war. Aber 1,4704 : 0,6944 = 1073,75 (5S) : 474,03, was um 25,97 von dem Gewicht von 5 At. Sauerstoff oder um $\frac{1}{4}$ Atomgewicht davon abweicht, was wohl annähernd genug angesehen werden kann, da es nicht möglich gewesen sein dürfte, durch Oxydation in der Luft allen Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff zu entfernen, welchen die von dem Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit im Ueberschuss enthielt.

Durch die Sättigung der Pentathionsäure mit einer bekannten Quantität von Basis und durch nachherige Verwandlung der Säure in Schwefelsäure zeigte es sich, dass die Säure auf 1 Atom Basis 5 At. Schwefel enthält, woraus dann folgt, dass die neutralen Salze aus $\dot{R} + S^5O^5$ bestehen. Durch Zersetzung des Barytsalzes mit essigsaurem Bleioxyd, gemengt mit Ammoniak, wurde ein basisches Salz erhalten, welches nach der Analyse aus $5\dot{Pb} + S^5O^5 + 4\dot{H}$ bestand; aber dieses Salz wurde seinen Eigenschaften nach als $\dot{Pb}^2\dddot{S}$ erkannt, in das sich also die Säure verwandelt hatte, denn 1 Atom $S^5O^5 = 2\frac{1}{2}$ Atom $\dddot{S}$.

Diese Säure scheint den gepaarten Säuren anzugehören. Zieht man ihre Verwandlung beim Kochen in einer Retorte in Betracht, so kann man schwerlich den auch schon von Thomson vermutheten Gehalt an Wasserstoff verkennen; denn dass eine Verbindung von Schwefel mit Sauerstoff Wasser zersetzen und dabei Schwefelwasserstoff entwickeln sollte, um sich höher zu oxydiren, ist nicht sehr wahrscheinlich. Dieser Wasserstoff gehört dann dem Paarling an, welcher eine Verbindung von 1 Aequivalent Wasserstoff mit mehr als mit 1 Atom Schwefel sein muss, z. B. $\overset{''}{H}$ oder $\overset{'''}{H}$, so dass sich der Paarling durch Sieden in $\overset{'}{H}$ und in freien Schwefel zersetzt. Die Säure, welche durch das Sieden in schweflige Säure und in Schwefelsäure getheilt wird, verhält sich in dieser Beziehung der Dithionsäure vollkommen gleich, und da die von Wackenroder angenommenen Atomzahlen für den Schwefel und Sauerstoff richtig zu sein scheinen, so würde man für diese Säure die Formel $\dot{H}\dddot{S} + \overset{'''}{H}$ erhalten, worin nur das Wasserstoff-Aequivalent der Aufmerksamkeit entgangen wäre. Ohne

auf diese Vermuthungen einen besonderen Werth zu legen, so dürfte es doch klar sein, dass das Ganze dadurch ein wahrscheinlicheres Ansehen bekommt und dass es von dieser Seite untersucht zu werden verdient, besonders weil dadurch auch ein Licht über die sonderbare Zusammensetzung der Tri- und Tetrathionsäure aufgehen kann, so dass diese Säuren ebenfalls Dithionsäure sein würden, gepaart mit $\overset{\prime}{\text{Ħ}}$ und mit $\overset{\prime\prime}{\text{Ħ}}$.

Das Verhalten der aufgelösten pentathionsauren Salze weist im Uebrigen aus, dass die Säure darin keine von den beiden letzteren ist.

Sättigt man die Säure mit kohlensaurem Natron, so erhält man eine farblose und klare Lösung von dem Natronsalz der neuen Säure. Beim Kochen färbt sich diese Lösung gelb, es entwickelt sich ein stinkender Geruch, ähnlich dem vom Wasserstoff-Pentasulfuretum, und es setzen sich zähe, grüngelbe Flocken von Schwefel ab, von dem noch ein wenig mehr, aber weiss, beim Erkalten niederfällt. Die Flüssigkeit bleibt dabei neutral und giebt nach weiterem Verdunsten grosse Krystalle von dem bekannten dithionsauren Natron, und nach noch weiterem Verdunsten schiesst schwefelsaures Natron daraus an. Diese Darstellung der Verwandlung ist lehrreich, und es ist zu bedauern, dass sie nicht quantitativ studirt und dass während des Siedens nicht die oxydirende Einwirkung der Luft verhindert wurde; man hätte dann etwas daraus schliessen können.

Die mit Baryt gesättigte Säure verhält sich beim Verdunsten anders, indem sich ein weissgelbes, krystallinisches Pulver daraus niederschlägt und die Flüssigkeit dann dithionsauren Baryt enthält.

Wird das gefällte Pulver in offener Luft erhitzt, so brennt Schwefel davon weg, mit Zurücklassung eines citronengelben Pulvers, welches in Säuren unlöslich ist, und welches durch Schmelzen mit chlorsaurem Kali nicht seine gelbe Farbe verliert. Aber durch Kochen mit Königswasser bildet es schwefelsauren Baryt, freie Schwefelsäure und, wenn das Behandeln mit Königswasser nicht lange genug fortgesetzt worden war, abgeschiedenen Schwefel. Die analytischen Versuche führten zu dem Resultat, dass dieses Pulver entweder ein Gemenge ist oder auch ein Barytsalz, worin die Säure S^2O^5 ist. (Gerade diese Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach in der Sulfäthylschwefelsäure enthalten, gepaart mit Aethyloxyd, und in der Sulfamylschwefelsäure, gepaart mit Amyloxyd. Sie fehlt in der Reihe zwischen $\bar{S}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}$). Dies verdient also ein genaueres Studium.

Die Pentathionsäure fällt nicht *essigsaures Bleioxyd*, aber ihr Barytsalz bildet damit einen weissen Niederschlag, der in einem Ueberschusse von dem Bleisalze wieder auflöslich ist. Mit *Zinnchlorür* gibt die Säure einen weissen Niederschlag, welcher, wenn man ihn lange Zeit in der Flüssigkeit liegen lässt, anfängt einen Stich ins Gelbe zu bekommen. Setzt man ein wenig Ammoniak hinzu, so bekommt der Niederschlag einen Stich ins Chocoladebraune. Mit *Eisenchlorid* färbt sich die Flüssigkeit nur gelb und sie gibt dann erst nach längerer Zeit einen blauen Niederschlag. *Kupferoxyd* wird von der Säure aufgelöst. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* gibt einen reichlichen gelbgefärbten Niederschlag, der im Sonnenlichte schwarz wird. Bei einem Ueberschusse von dem Oxydulsalze wird der Niederschlag weisser, und verändert sich nicht mehr. Ist Tetra-Tri- oder

Dithionsäure vorhanden, so wird der Niederschlag zuerst schwarz und darauf schlägt sich das pentathionsaure Oxydulsalz gelb nieder. *Salpetersaures Quecksilberoxyd*, *Quecksilberchlorid* und *Quecksilbercyanid* bilden einen weissen oder gelblichen Niederschlag, welcher allmälig braun, schwarz und zuletzt metallisch glänzend wird.

Wird die Säure mit Eisenfeile gekocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und in der Flüssigkeit löst sich schwefelsaures und dithionigsaures Eisenoxydul auf, unter Bildung von Schwefeleisen. Kocht man sie bei einem specif. Gewicht von 1,032 mit Kupferspänen, so entwickelt sich schweflige Säure, unter Bildung von Schwefelkupfer und von freier Schwefelsäure in der Flüssigkeit. Phosphor und Schwefelwasserstoff wirken nicht auf die Pentathionsäure, aber Chlor und starke Salpetersäure verwandeln sie in Schwefelsäure. Schwefelsäure und Salzsäure trüben und zersetzen sie ebenfalls nicht.

Schwefelwasserstoff, verwandelt in Schwefelsäure.

Dumas [1]) hat in dem Bade Aix in Savoyen die Bemerkung gemacht, dass der Schwefelwasserstoff, welcher in den Badezimmern von dem Badewasser abdunstet, an den getünchten Stellen schwefelsauren Kalk hervorbringt, von dem sie zuletzt so aufgelockert werden, dass sie abfallen. Die Vorhänge von Leinwand werden in der Berührung mit Schwefelwasserstoff, wenn man sie nicht oft wäscht, durch Schwefelsäure sauer und zuletzt dadurch so mürbe, dass sie leicht zerreissen. Der Schwefelwasserstoff wird hier also in feuchter Luft anders zersetzt, indem er sich in Schwefelsäure verwandelt, während, wenn er in fliessendem Wasser aufgelöst ist, Wasser

1) L'Institut, Nr. 669, p. 357.

und freien Schwefel bildet. Jene Zersetzung konnte künstlich nachgeahmt werden, indem man Schwefelwasserstoff und Luft bei + 40° bis 50° auf feuchte Leinwand wirken liess, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Phosphor. Schmelzpunkt desselben.

Desains [1]) hat angegeben, dass der Schmelzpunkt des Phosphors nach den Resultaten seiner Versuche = + 44°,2 sei. Desains schmolz ihn in Wasser von z. B. + 45° und rührte ihn dann mit dem Wasser fortwährend, bis er erstarrte, wo dann ein hineingestelltes Thermometer den Erstarrungspunkt angab. Dadurch wurde die Unsicherheit vermieden, welche dadurch entstehen kann, dass der Phosphor in der Ruhe weit unter seinen Erstarrungspunkt erkaltet, ehe er erstarrt. Der Phosphor hat im festen und im geschmolzenen Zustande einerlei specifische Wärme, nämlich 0,2 zwischen + 26° und + 50°. Seine im geschmolzenen Zustande gebundene Wärme ist = 5,4.

Leuchten desselben.

Schönbein [2]) hat einige Untersuchungen über das Leuchten des Phosphors angestellt. Bei einer Temperatur, in welcher der Phosphor nicht in der Luft leuchtet, z. B. bei — 3°, fängt der Phosphor an zu leuchten, wenn man ihn mit einem Metalldraht in Berührung bringt, welcher ihm die Elektricität von einer Elektrisir-Maschine zuführt, etwas stärker durch positive Elektricität als durch negative. Wird der Phosphor in einen schraubenförmig gewundenen Draht so gelegt, dass dieser ein wenig vorsteht, so strömt der elektrische Lichtbüschel von dem Draht aus, aber mitten in der Windung ein anderer Büschel von einem stärkeren Lichte, gebildet aus dem Verwand-

1) L'Institut, Nr. 655, p. 247.
2) Poggend. Ann. LXVIII, 37.

lungsproduct des Phosphors beim Leuchten. Dieses bildet einen Kegel, dessen Spitze, welche am stärksten leuchtet, innerhalb der Spirale liegt. Er kann bei starker Zuleitung der Elektricitäten ein Paar Fuss und darüber lang erhalten werden. Platinschwamm und selbst das Silber, welches nach der Reduction von essigsaurem Silberoxyd zurückbleibt, bringen, gleichwie die Elektricität das Leuchten des Phosphors bei einer Temperatur hervor, worin er sonst nicht leuchtet, aber eine Einmengung von solchen gasförmigen Körpern, welche gewöhnlich das Leuchten des Phosphors verhindern, unterbrechen auch das Leuchten durch Elektricität und durch die Berührung mit diesen Metallen.

Phosphorstickstoff.

Gerhardt[1]) hat Versuche angestellt, um zu beweisen, dass Phosphorstickstoff nicht existirt, ferner über die Verbindungen, welche durch Behandlung von Phosphorsuperchlorid mit Ammoniakgas entstehen.

Lässt man Ammoniakgas über Phosphorsuperchlorid streichen, so wird es von diesem absorbirt unter Entwickelung von Salzsäuregas, während sich das Superchlorid in einen weissen pulverförmigen Körper verwandelt. Dieser muss zu Pulver gerieben und von Neuem der Einwirkung von Ammoniakgas ausgesetzt werden, und wenn sich auf diese Weise keine Salzsäure mehr davon entwickelt und kein Ammoniakgas mehr absorbirt wird, ist alle Wirkung beendigt. Das so erhaltene weisse Pulver ist nach Gerhardt ein mechanisches Gemenge von Salmiak mit einem neuen Körper, welchen er *Chlorphosphamide* nennt, und welcher von dem Salmiak nicht unzersetzt trennbar sein soll, weder auf nassem noch auf trock-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 188.

nem Wege. Er soll aus $PCl^5NH^2 = PCl^5 + 2NH^3$ bestehen, d. h. Phosphorsuperchlorüramid sein. Er gibt zu, dass diese Zusammensetzung nur eine blosse Vermuthung sei, glaubt aber doch dass sie die richtige sei, und dass sie angenommen werden müsse.

Wird dieser gemengte Körper mit Wasser behandelt, so bleibt ein Theil ungelöst zurück. Die Masse, welche vorher neutral war, gibt eine saure Lösung, worin viel Salmiak enthalten ist. Das Ungelöste wird mit siedendem Wasser gewaschen, bis das durchgehende nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird.

Nach dem Trocknen bildet es ein weisses, geschmackloses Pulver, welches, wenn es völlig ausgewaschen und bei + 100° getrocknet worden ist bis zu + 220° erhitzt werden kann, ohne dass sich weder Salmiak noch Spuren von Wasser verflüchtigen. Darüber hinaus fängt Ammoniak an sich zu entwickeln. Es besteht aus $PON^2H^3 = \bar{P} + N^2H^3$, und würde demnach eine Verbindung sein, wovon wir unter den zusammengesetzten Körpern keine analoge haben. Er nennt es *Phosphamide*. Für die, welche sich darüber verwundern, dass es den Namen *Amid* erhalten hat, muss ich in Erinnerung bringen, dass sich Gerhardt niemals durch das binden lässt, was wir anderen Consequenz nennen.

Derselbe Körper ist von Liebig und Wöhler [1]) mit Resultaten analysirt worden, welche von dem von Gerhardt nur in Betreff des Wasserstoffgehalts abweichen. Sie hielten ihn für eine Verbindung von $PN^2 + 2\dot{H}$, oder für ein Hydrat vom Phosphorstickstoff, welche nicht wahrscheinliche Verbindungs-

1) Ann. d. Pharmac. XI, 143.

weise sich in $\dddot{P} + 2NH$ umsetzen lässt, d. h. in ein Imid von phosphoriger Säure, aber mit doppeltem Imid-Gehalt.

Um zu beweisen, dass seine Analyse und Formel richtig seien, führt Gerhardt an, dass wenn man das Phosphamid mit wenig Wasser durchfeuchtet und in dem zugeschmolzenen Ende eines Glasrohrs rasch bis zum Glühen erhitzt, es schmilzt unter Entwickelung von Strömen von Ammoniakgas und unter Zurücklassung von verglaster Phosphorsäure. Aber nach der auf Liebig's und Wöhler's Analyse gegründeten neuen Formel müsste auch ganz dasselbe stattfinden. Nach Gerhardt's Formel wird die Hälfte des Wasserstoffs in dem Wasser in Gestalt von Wasserstoffgas entwickelt, und nach der von Liebig und Wöhler nur $\frac{1}{8}$. Aber dass sich dabei Wasserstoffgas entwickelt, hat Gerhardt nicht angegeben. Für welche Formel beweist Gerhardt's Versuch wohl am meisten?

Wird der eben angeführte Körper gehörig entwässert und dann der trocknen Destillation in der Weissglühhitze unterworfen, so geht aller Wasserstoff und die Hälfte von dem Stickstoff daraus weg, der letztere verwandelt in Ammoniak. Das Ansehen des Körpers hat sich durch dieses Glühen wenig verändert, und er hat dabei nur einen schwachen Stich ins Graue bekommen. Diesen Körper nennt er ***Biphosphamid***, und er gibt dafür die Zusammensetzung zu PON = $\ddot{P}N$ an. Er ist, sagt er, ***das erste Amid, welches keinen Wasserstoff enthält***, und er fügt recht charakteristisch hinzu: „à ce titre, elle doit singulierement embarasser les partisans des radicaux et de la théorie dualistique.“

Setzt man die Masse, welche durch völliges Sät-

tigen des Phosphorsuperchlorids mit Ammoniakgas erhalten wird, der trocknen Destillation aus, so entwickelt sich Salzsäure, es sublimirt sich Salmiak, während Rose's Phosphorstickstoff zurückbleibt. Dieser Körper besteht nach Gerhardt aus $PHN = PN^2H$, und enthält 1,6 Procent Wasserstoff. Gerhardt fand darin zwar niemals mehr als 0,34 bis 0,88 Proc. Wasserstoff, aber er glaubt, dass jeder müsse einsehen können, dass seine Formel dennoch richtig sei. Er nennt den Körper daher *Phospham*. Man könnte sagen, Gerhardt's Widerlegung beweise die Richtigkeit von Rose's Analyse. Es wäre gewiss wichtig, dass diese Versuche wiederholt und geprüft würden von Chemikern, auf deren Angaben man Vertrauen setzen kann.

Chlor. Lösung desselben in Wasser.

Geiseler [1]) hat eine gute praktische Abhandlung über die Bereitung, Prüfung und Aufbewahrung des Chlorwassers in pharmaceutischer Beziehung mitgetheilt, auf welche ich hier hinweisen muss. Er fand, dass 2½ Gran Chlor der mittlere Gehalt in einer Unze Wasser ist, welcher leicht erreicht werden kann. Eine Unze Wasser kann jedoch 3 Gran Chlor aufnehmen, aber der Ueberschuss geht leicht verloren. Die Prüfung geschieht am besten mit abgewogenem Quecksilberchlorür, womit man das Wasser bis zum völligen Verschwinden des Geruchs nach Chlor schüttelt. Der Gewichtsverlust weist aus, wie viel davon in Chlorid verwandelt und aufgelöst worden ist. Die Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd in Chlorwasser zeigt an, wie viel Salzsäure darin enthalten ist. Ueber ein Jahr lang lässt sich das Chlorwasser nicht aufbe-

1) Archiv d. Pharm. XLV, 1.

wahren, ohne dass sich Salzsäure und eine von den Säuren des Chlors darin bilden.

Chlor mit Ozon.

Schönbein[1]) hat gefunden, dass Ozongas, wenn man es mit Chlorwasser schüttelt, von diesem absorbirt wird, indem dessen Farbe verschwindet und es einen anderen Geruch bekommt, welcher verschieden von dem des Ozons ist. Er schliesst daraus, dass sich ein Ozonchlorür gebildet habe, ohne daran zu denken, dass dieses Chlorür ein von den niedrigeren Oxydationsgraden des Chlors sein kann.

Chlorige Säure.

In Bezug auf eine Angabe zur Bereitung des Chlorwassers aus chlorsaurem Kali mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht hat Böttger[2]) gezeigt, dass Salzsäure und Chlorsäure sich immer einander in dem Verhältnisse zersetzen, dass 2 Aequiv. Salzsäure und 1 At. Chlorsäure 2 Aequiv. Chlor und 1 At. chlorige Säure bilden, auf die ein Ueberschuss von Salzsäure nicht mehr wirkt. Das Chlorwasser, welches man nach dieser Vorschrift bekommt, ist also ein Gemenge von Chlorwasser mit einer Lösung von chloriger Säure. Giesst man auf ½ Loth fein geriebenes chlorsaures Kali 2 Loth Salzsäure von 1,12 specifischem Gewicht, so erhält man sogleich eine intensiv gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich die beiden Gase zu entwickeln anfangen. Wirft man dann einige Körnchen Phosphor von der Grösse eines Stecknadelknopfs hinein, so verbrennen sie darin auf Kosten der chlorigen Säure mit lebhaftem Glanz und ohne Gefahr.

Königswasser.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1845, S. 69, der Angabe von Baudrimont, dass Königswasser eine chemische Verbindung von Stickstoff mit Sauerstoff und

1) Poggend. Ann. LXVIII, 49.
2) Ann. der Chem. u. Pharm. LVII, 381.

mit Chlor enthalte. Die Versuche, worauf sich dieses Resultat gründet, sind nun bekannt gemacht worden [1]). Den am angeführten Orte gemachten Mittheilungen will ich hier noch Folgendes hinzufügen.

Zur Bereitung werden 3 Theile Salpetersäure von 1,314 specif. Gewicht und 5 Th. Salzsäure von 1,156 specif. Gewicht angewandt. Das Gemisch ist farblos, aber es wird beim Erwärmen roth. Wird es nahe bis zu + 86° erhitzt und in dieser Temperatur erhalten, so entwickelt sich daraus die neue gasförmige Verbindung und damit nur wenig Anderes. Leitet man das entwickelte Gas durch zwei auf einander folgende U förmige Röhren, wovon die erste mit Eis und Wasser und die zweite mit zerstossenem Eis und Schnee oder Kochsalz umgeben ist, so condensiren sich in der ersteren abgedunstetes Wasser und Salzsäure, und in der zweiten die gasförmige Verbindung.

Wird die Retorte einer steigenden Hitze ausgesetzt, so kommt immer weniger von der neuen Verbindung and mehr von der Säure, welche sich bei 0° condensiren lässt, und bei + 109°,8 kommt das Liquidum ins Sieden, welches dann lange fortdauert. Aber dies ist die Temperatur, worin die neue Verbindung zerstört wird, und es condensirt sich das Destillat in dem ersten Rohr, aber nichts in dem zweiten, woraus aber Chlorgas und Stickoxydgas entweichen.

Die Analyse des condensirten Liquidums hatte bedeutende Schwierigkeiten. Der Gehalt an Stickstoff wurde dadurch bestimmt, dass er es gasförmig über glühendes, fein zertheiltes metallisches Kupfer leitete,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 24. — Ann. der Ch. u. Pharm. LIX, 87.

und der Gehalt an Chlor durch Auflösen eines bestimmten Gewichts von dem Liquidum in reinem Wasser und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd. Auf diese Weise bekam er:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Stickstoff	12,6	2	12,857
Chlor	65,0	4	65,111
Sauerstoff (Verlust) .	22,4	3	22,032

$= NCl^2O^3$. Gerade dieses Verhältniss ist es, welches bei der Vereinigung mehrerer Grundstoffe mit Chlor und Sauerstoff so gewöhnlich ist, dass es die Säure vorstellt, worin der fehlende Sauerstoff durch eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten ersetzt ist. Ich führte im Jahresb. 1845, S. 70, an, dass $\dot{N} + 2\dot{Cl}$ die einfachste Formel für die Zusammensetzung wäre, oder dass es zweifach-unterchlorigsaures Stickoxydul sei. Aber es ist wenig wahrscheinlich, dass sich bei der Bildung desselben das Chlor auf Kosten der Salpetersäure oxydiren sollte. Werden dagegen die At. der Grundstoffe mit 5 multiplicirt, so hat man $3\dddot{N} + 2NCl^5$. (Diese Formel ist am angeführten Orte durch einen Schreib- oder Druckfehler unrichtig angegeben worden). Danach wäre es eine Verbindung von 3 At. Salpetersäure mit 2 At. Stickstoffsuperchlorid, was wohl eine wahrscheinlichere Zusammensetzung sein möchte, und welche in 5 Atome salpetrige Säure und in 5 Aequivalente Chlorgas zerfällt. Nach der ersten von diesen Formeln ist das Atomgewicht = 1361,62, und nach der letzten 5 Mal höher, 6808,10. Keine von diesen Formeln rechtfertigt jedoch die rothe Farbe der gasförmigen Verbindung, welche offenbar auf salpetrige Säure hindeutet, und dadurch entsteht eine dritte Erklärung, vielleicht die wahrscheinlichste von allen, welche darin besteht, dass 2 Aequivalente

Salzsäure 1 At. Salpetersäure reduciren, wie wir aus Davy's Versuchen wissen, zu 1 At. salpetriger Säure und 2 Aequivalenten Chlor, welche bei einer gewissen Temperatur gleichzeitig aus der Flüssigkeit ausgetrieben werden können; und wenn dann die durch Kälte zu einem Liquidum condensirte salpetrige Säure das Vermögen hat, in dieser Temperatur das Chlorgas zu condensiren, welches sich darin auflöst wie ein Gas in einer Flüssigkeit, so ist alles erklärt, weil auf 1 At. salpetrige Säure nicht mehr als 2 Aequivalente Chlor condensirt gefunden wurden, und vielleicht hat dieses Liquidum das Vermögen, noch mehr davon zu condensiren. In diesem Fall ist der untersuchte Körper keine chemische Verbindung, wie sich denn auch alle damit hervorgebrachten Reactionen danach von selbst im Voraus bestimmen lassen. Wir dürften also für immer von Baudrimont's Chlorsalpetersäure Abschied nehmen können.

Schönbein [1]) hat einige Versuche angeführt, welche darlegen, welche Wirkung die Concentration der Flüssigkeit auf die Reaction zwischen den angeführten Körpern hat. Hat man Brom- oder Chlorwasser, und leitet man eine getroffene Quantität der rothen Dämpfe von Salpetersäure hinein, so wird Wasser zersetzt, wobei einerseits Salpetersäure und andererseits Brom- oder Chlorwasserstoffsäure gebildet werden, und die Flüssigkeit verliert Farbe und Geruch. Wird aber Salzsäuregas bei 0° in höchst concentrirter reiner Salpetersäure condensirt, so nimmt diese sogleich die Farbe und den Geruch von Königswasser an.

Zur Wiedergewinnung von Jod und Brom aus *Brom und Jod.*

1) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 144.

Mutterlaugen oder aus jodkaliumhaltigen Badewassern ist eine grosse Anzahl von Vorschriften von mehreren Chemikern [1]) mitgetheilt worden. Ich muss hier diejenigen auf die Abhandlung verweisen, welche in dem Fall kommen können, daraus Vortheile zu ziehen.

Righini [2]) hat Jod im Droguerienhandel gefunden, welches mit 25 Procent Chlorkalium verfälscht war, eine Verfälschung, welche nicht entdeckt wird, wenn man das Jod zur Prüfung in Alkohol auflöst.

Bor. Neues Hydrat der Borsäure. Ebelmen und Bouquet [3]) haben ein neues Hydrat von der Borsäure beschrieben, welches noch nicht bekannt war. Wird reine krystallisirte Borsäure bis zu + 160° erhitzt und dann lange Zeit in dieser Temperatur erhalten, bis sie nichts mehr an Gewicht verliert, so bleibt ein geschmolzener Rückstand zurück, welcher nach dem Erkalten hart und durchsichtig ist, einen glasähnlichen Bruch hat und ganz dem Boraxglas ähnlich aussieht. Er besteht nach ihrer Analyse aus $\dot{H}\dddot{B}^2$ und entspricht also in Betreff des Sättigungsgrades dem von Borax. Wir haben also jetzt nicht weniger als 3 Verbindungen der Borsäure mit Wasser, nämlich $\dot{H}^3\dddot{B}$, die krystallisirte Säure, $\dot{H}\dddot{B}$, die bei + 100° fatiscirte Säure, oder die, welche bei der Bereitung des borsauren Aethyloxyds (Jahresb. 1846, S. 571) in Aether ungelöst zurückbleibt, und endlich $\dot{H}^2\dddot{B}$, die vorhin beschriebene, welche durch Schmelzen bei + 160° erhalten wird, und deren Wassergehalt 11,4 Proc. beträgt.

Borsuperbromid. Poggiale [4]) hat wasserfreies Brom dampfförmig

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 151—167, 312—317 und 391—399.

2) Das. p. 35.

3) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 63.

4) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 458.

durch ein glühendes wasserfreies Gemenge von Borsäure und Kohlenpulver geleitet, und hat dabei Borsuperbromid erhalten. Es ist in jeder Beziehung dem Borsuperchlorid ähnlich, gasförmig, wie dieses, und in Wasser zersetzbar, womit es Borsäure und Bromwasserstoffsäure bildet. Es condensirt, gleichwie dieses, sein 1½faches Volum trocknes Ammoniakgas und bildet damit ein nicht krystallisirendes Salz, welches sich leicht in Wasser auflöst, und worüber Poggiale anführt, dass es dabei Bromhydrat und borsaures Ammoniak bilde, was ein offenbares Missverständniss ist. — Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, um die Chemiker darauf aufmerksam zu machen, dass bei diesen Verbindungen von Chloriden, Bromiden und Fluoriden mit Ammoniak, nachdem wir durch Laurent's schöne Entdeckung erfahren haben, dass bei der Vereinigung einer wasserfreien Säure mit Ammoniak ein aminsaures Ammoniumoxydsalz entsteht, etwas ähnliches stattfinden muss. Was ich im Vorhergehenden über Gerhardt's Behauptung, nach welcher Stickstoffphosphor nicht existirt, angeführt habe, hat allerdings seinen Grund in einer Anspielung nach derselben Richtung, erfordert aber klarere Begriffe und einen sicheren Experimentator, um genügend erforscht zu werden.

Kieselsäure. Ungleiches specifisches Gewicht der Kieselsäure.

Schaffgotsch [1]) hat durch ausführliche und genaue Versuche dargelegt, dass die Kieselsäure in ungleichen Zuständen ein ungleiches specif. Gewicht hat, gleichwie dies Rose bei der Titansäure, aber weit verschiedener, gefunden hat. Krystallisirte Kieselsäure und Quarz-Sandstein haben, nachdem der Wassergehalt im Glühen ausgetrieben worden ist, 2,649

1) Poggend. Ann. LXVIII, 147.

bis 2,661 specif. Gewicht. Die Kieselsäure, so wie sie bei Mineral-Analysen erhalten wird, hat ungefähr 2,2, aber in den opalartigen Mineralien, als Opal, Schwimmkiesel, Kacholong, Geysersinter, Hyalith u. s. w., variirt es von 2,2 bis zu 1,39 und selbst bis zu 1,34. Die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens hat noch nicht erforscht werden können.

Kohlenstoff. Vermögen der Kohle, aufgelöste Körper auszufällen.

Weppen [1]) hat seine Untersuchungen über das Vermögen des Kohlenstoffs, aufgelöste Körper auszufällen (Jahresb. 1847, S. 148), fortgesetzt und hat dabei gefunden, dass Kohle, welche ein Metallsalz ausgefällt hat, noch das Vermögen besitzt, ein anderes auszufällen, darauf wieder ein anderes, u. s. w., und dass wenn ein darin vorher gefälltes Metall das darauf folgende ausfällen kann, das erstere doch nicht aufgelöst wird. Weppen scheint sich das Ausgefällte als das blosse Metall vorzustellen, aber entweder ist es das ganze Salz oder doch ein basisches Salz, welches von der Kohle aufgenommen wird, worüber keine bestimmte Untersuchungen mit dem Inhalt der ausgefällten Lösung angestellt wurden. Er hat auch die Fällungsversuche mit bitteren Pflanzenstoffen, theils in Alkohol und theils in Wasser aufgelöst, fortgesetzt.

Hohofengase.

Bunsen [2]) hat in Gemeinschaft mit Playfair eine weitläufige und sehr genaue Arbeit über die Zusammensetzung der Gase ausgeführt, welche in englischen Hohöfen entwickelt werden. Dieser Arbeit liegt eine Methode zu eudiometrischen Versuchen und zur Analyse der Gase im Allgemeinen zu Grunde, welche von dem ersteren angegeben worden ist, und

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 354.

2) Report of the British Association for the Advancement of Sc. for 1845, S. 142.

worauf ich bei der chemischen Analyse wieder zurückkommen werde. Diese Arbeit gehört zu den grösseren Meisterstücken, nicht bloss in der Untersuchung gasförmiger Producte, sondern auch in Betreff der Untersuchung, wie diese entstehen. Ich erinnere hier an Bunsen's frühere Versuche in derselben Beziehung, angeführt in den Jahresberichten 1841, S. 72, und 1842, S. 78.

Die Grenzen dieses Berichts erlauben nicht, diesem Auszuge eine solche Ausdehnung zu geben, wie die Wichtigkeit des Gegenstandes es verdiente, aber es ist zu hoffen, dass die Arbeit im Kurzen durch deutsche wissenschaftliche Zeitschriften in ihrer Ganzheit zur Kenntniss des wissenschaftlichen Publicums kommen werde.

Sie ist durch Vorschläge bei einer vorhergehenden Versammlung der British Association veranlasst worden, und hat die Gase zum Gegenstande, welche beim Verbrennen der Steinkohlen in den Oefen, worin Gusseisen aus englischen jüngeren Eisenerzen mit Steinkohlen ausgeschmolzen wird, entwickelt werden. Sie beginnt mit einer Prüfung der Methode zur Analyse der Gase, welche entweder durch Verpuffung über Quecksilber mit einem bestimmten Maas von Sauerstoffgas oder dadurch geschieht, dass man das Gas durch gewogenes glühendes Kupferoxyd leitet, wobei Kohlensäuregas und Wasser auf gewöhnliche Weise aufgefangen und gewogen werden, und das Stickgas dem Volum nach bestimmt, und die Quantität des verbrauchten Sauerstoffgases aus dem Gewichtsverluste des partiell reducirten Kupferoxyds gefunden wird. Die erstere Methode ist bei den vorhin citirten Untersuchungen der Hohofengase von Bunsen und nachher von Scheerer und

Langberg bei der Analyse desselben Gases von dem Eisenwerke zu Bärum in Norwegen (Jahresb. 1845, S. 80) angewandt worden. Die letztere wurde von Ebelmen (Jahresbericht 1844, S. 102) in Anwendung gebracht. Bei einer Vergleichung zwischen den nach beiden Methoden angestellten Analysen zeigen sich zwei bestimmte Verschiedenheiten: 1) darin, dass der Gehalt an Kohlensäuregas nach Analysen der ersteren Methode in steigender Menge zunimmt von oben der Hohofengicht an bis zu einer gewissen Tiefe im Ofen, von wo er wiederum nach unten hin abnimmt. Nach der letzteren Methode befindet er sich dagegen in einem gleichmässigen Zunehmen nach unten hin. 2) Geben die Versuche nach der ersteren Methode einen Gehalt an Kohlenwasserstoff und einen sehr geringen Gehalt an reinem Wasserstoff an, während dagegen die nach der letzteren Methode keinen Kohlenwasserstoff angeben, sondern an dessen Stelle 2 bis 6 Proc. vom Volum des Gases reines Wasserstoffgas. Es ist klar, dass wenn ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas auf eine solche Weise verbrannt wird, dass man nicht sicher die Volum-Veränderung bestimmen kann, sich das Resultat nach einem Gemenge von Kohlenoxydgas und reinem Wasserstoffgas berechnen lässt. Es ist daher klar, dass die Abweichungen in Ebelmen's Versuchen der von ihm angewandten, weniger zuverlässigen Methode zugeschrieben werden müssen.

Die Gase, welche im Hohofen entwickelt werden, rühren aus zwei bestimmt verschiedenen Quellen her, wovon die eine, hauptsächlich durch trockne Destillation der Steinkohlen, ihren Zuschuss in die obere Hälfte des Hohofenschachts gibt, und die andere in die

untere Hälfte und hauptsächlich vor der Form, durch Verbrennung der Kohle auf Kosten der eingeblasenen Luft. Die erstere Quelle, oder die trockne Destillation, welche die Steinkohlen erleiden, indem sie nach dem Hineinlegen dem von unten heraufkommenden erhitzten Luftstrom ausgesetzt werden, vermischt und führt sie mit diesem weg. Durch diese trockne Destillation wird die Steinkohle in Coaks (verkohlte Steinkohle) verwandelt, aber dies geschieht nicht in einer stets gleichen Höhe des Schachts, sondern es variirt nach der ungleichen Grösse der aufgeschütteten Steinkohlenstücke, wovon die grösseren, welche oft 1 Lispfund schwer sein können, tief hinab in den Schacht gelangen können, ehe jene Verkohlung beendigt worden ist, während dagegen die kleineren im Verhältniss ihrer Grösse höher oben durchkohlt werden. Aber danach werden auch diese Destillationsproducte verschieden, denn die, welche nach oben hin sogleich gebildet und mit dem Luftstrom ausgeführt werden, erhalten sich bis zum Austritt fast unverändert, während die, welche weiter unten hin entstehen und die glühende Kohlenmasse durchströmen müssen, durch diese in ihrer Zusammensetzung verändert werden.

Um die Beschaffenheit dieser Destillationsproducte kennen zu lernen, wurden zwei Versuche angestellt, bei denen einerlei Steinkohle (von Gasforth) in dem Hohofen (Alfreton iron works) angewandt wurden, dessen Gase untersucht werden sollten. Die trockne Destillation geschah in einem Glasrohre, welches ganz so eingerichtet war, wie bei einer Verbrennungs-Analyse, wobei ein röhrenförmiges Gefäss aufnahm, was sich durch Abkühlung condensiren liess. Das hindurchgehende Gas wurde durch ein Chlorcal-

ciumrohr geführt, um darin Feuchtigkeit und Ammoniak aufzufangen, darauf durch ein Liebig'sches Rohr, welches eine Lösung von Bleioxyd in Kalihydrat enthielt, um Kohlensäure und Schwefelwasserstoff darin aufnehmen zu lassen, von da weiter über Chlorcalcium durch ein Gefäss, welches Antimonchlorid enthielt, um Elaylgas von diesem aufnehmen zu lassen, darauf wieder durch ein Liebig'sches Rohr, welches eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol enthielt, worin von dem vorhergehenden Gefässe mitgeführte Theile: Salzsäure und ein wenig Elaylchlorür condensirt werden sollten, und darauf endlich über mit Schwefelsäure durchtränkte Bimsteinstücke zu einem Quecksilber-Apparat, worauf die Gase analysirt wurden.

Bei dem einen dieser Versuche geschah die Erhitzung der Kohle in dem Rohre von dem verschlossenen Ende nach dem offenen zu, so dass die Destillationsproducte niemals glühende Kohlen zu durchströmen hatten, und bei dem zweiten Versuche geschah die Erhitzung in umgekehrter Ordnung, so dass nur die ersten Destillationsproducte unverändert hervortreten konnten, während die folgenden eine immer längere Schicht von glühenden Coaks zu durchstreichen hatten, gerade so, wie dieses im Hohofen stattfindet.

100 Theile Steinkohle brachten auf diese Weise hervor:

Coak	68,925
Theer	12,230
Wasser	7,569
Kohlenwasserstoffgas, CH^4 . .	7,021
Kohlenoxyd	1,135
Kohlensäure	1,073
Elayl, CH^2, (ölbildendes Gas) .	0,753

Schwefelwasserstoff	0,549
Wasserstoffgas	0,499
Ammoniak	0,211
Stickgas	0,035

Was das Elayl betrifft, welches von dem Antimonchlorid condensirt wurde, so gab dieses letztere bei der Destillation mit wenig Wasser wirklich Elaylchlorür. Wurde aber die ganze Chloridmasse einem Verbrennungsversuche unterworfen, so wurden auf 89,9 Kohlenstoff nur 12,1 Wasserstoff erhalten, was auszuweisen scheinen könnte, dass das Gas auch einen Kohlenwasserstoff enthalten habe, welcher noch reicher an Kohlenstoff ist. Aber dies ist ein nicht ungewöhnliches Verhalten; das Chlor im Elaylchlorür vereinigt sich mit Wasserstoff zu Salzsäure und ein mehr Kohle enthaltender Kohlenwasserstoff von einem höheren Atomgewicht entsteht, wonach also das von dem Antimonchlorid Condensirte ohne einen bemerkenswerthen Fehler für Elayl angenommen werden kann.

Durch Zusammenlegung der Destillations - Producte im Hohofen mit den Producten der Verbrennung der Kohle in dem untersten Theile des Ofens kann also à priori eine Berechnung gemacht werden, was das Hohofengas enthält, und als sie versucht wurde, zeigte sich die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und dem wirklich gefundenen Resultaten ungefähr so nahe, wie 2 verschiedene Analysen desselben Gases. Man kann also sagen, dass der Gegenstand vollständig erforscht ist.

Folgende Tabelle zeigt das Endresultat der Analyse des Hohofengases in verschiedenen Tiefen des Ofens:

Tiefe unter der Gicht nach Fussen.	5	8	11	14	17	20	23	24	34
Stickgas	55,35	54,77	52,57	50,95	55,49	60,46	58,28	56,75	58,05
Kohlensäure	7,77	9,42	9,41	9,10	12,43	10,83	8,10	10,08	—
Kohlenoxyd	25,97	20,24	23,16	22,16	18,77	19,43	20,97	25,10	37,43
Kohlenwasserstoff, CH^4 . .	8,75	8,23	4,57	6,64	4,31	4,40	1,64	2,38	—
Wasserstoffgas	6,73	6,40	9,33	12,42	7,62	4,88	4,92	5,66	8,18
Elaylgas, CH^2, ...	0,13	0,85	0,95	1,57	1,38	—	—	—	—
Cyangas	—	—	—	—	—	—	Spur	Spur	1,34

Wir finden hier in einer Tiefe von 23—34 Fuss ein unerwartetes Gas auftreten, nämlich Cyangas. Woher kommt dieses? Durch Versuche, welche Bunsen und Playfair anzustellen gestattet wurde, ist auch diese Frage ausgemittelt worden. Man liess 2 Fuss 9 Zoll über der Form ein Loch bohren, in welches eines von ihren Gasleitungsröhren von Schmiedeeisen eingesetzt wurde. Man liess es aber hier nicht, wie bei den gewöhnlichen Versuchen, im Innern des Ofens hervorstehen, weil es sonst sogleich abgeschmolzen wäre, sondern es musste nur bis zu einer gewissen Tiefe in das Mauerwerk eingeschoben werden. Durch dieses Rohr kam nun ein trübes Gas hervor, welches mit einer leuchtenden gelben Flamme verbrannte, einen weissen Rauch bildend, nicht unähnlich dem, welcher durch die Verbrennung des Gases bei der Bereitung von Kalium hervorgebracht wird. Das Rohr verstopfte sich bald durch einen darin condensirten Körper, welcher nach dem Herausnehmen des Rohrs als in Wasser lösliches Cyankalium erkannt wurde, und der Theil des Rohrs, welcher am tiefsten in der Mauer gesessen hatte, war mit einer abgesetzten grauen Masse bekleidet, welche aus Cyankalium und Kalium bestand, und welche sich

mit Entwickelung von Wasserstoffgas in Wasser auflöste.

Das Eisenerz enthält ¼ Prod. Kali und die Kohle ebenfalls eine Spur davon, 0,07 Theile auf 100 Th. Kohle. Aber wie unbedeutend diese Quantität auch ist, so macht sie doch für 24 Stunden 270 Pfund aus. Dieses Kali wird reducirt und vereinigt sich mit Cyan, gebildet aus Kohle und dem Stickstoff der Luft; in der hohen Temperatur wird es in Gas verwandelt und durch die eingeblasene Luft auf die Weise zersetzt, das dass Kali sich oxydirt und kohlensaures Salz wird, indem Cyan frei wird, welches dann dem Gase folgt und höher hinauf in dem Schacht zersetzt wird. Hierdurch ist auch das Factum erklärt, dass man in mehreren Hohöfen einen Ofenbruch gefunden hat, der Cyankalium enthielt.

Bei der Hervorbringung der gasförmigen brennbaren Producte im Hohofen geht ein bedeutender Theil von dem Brennmaterial verloren, ohne die Wärme zu entwickeln, welche unter anderen Umständen daraus hätte erhalten werden können. Dieser Verlust ist nach ihrer Berechnung so gross, dass nur 18½ Procent von dem Brennmaterial dem Processe zu Gute kommt, der Rest geht in Gestalt von Hohofengas verloren. Aber dieses Gas ist selbst ein Brennmaterial, um so reicher, je näher an der Gicht es abgeleitet wird. Nach ihrer Berechnung kann dieses Gas durch Verbrennung mit atmosphärischer Luft eine Flamme hervorbringen, welche 1695°,2 Thermometergrade hat, und welche also eine grössere Hitze hervorbringt, als zum Schmelzen des Eisens erforderlich ist, so dass sie auf eine zweckmässige Weise zu diesem Endzweck angewandt werden muss.

Sie haben auch gezeigt, wie das Ammoniak, wel-

ches beim ersten Erhitzen der Steinkohlen hervorgebracht wird, in flüssiger Salzsäure aufgefangen und zur Bereitung von Salmiak zu Gute gemacht werden kann.

Neue Säure aus Chloroxamid durch Chlor.

Cloez[1]) hat gefunden, dass sich Chloroxamid (Trichloroxamid, Jahresb. 1847, S. 769), wenn man es mit ein wenig Wasser vermischt in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche legt und diese verschliesst, allmälig in einen anderen krystallisirten Körper verwandelt, welcher die Eigenschaften einer Säure besitzt, die er *Acide Chloracetamique* nennt, weil er den Namen Acide chloracetique für Trichloroxalsäure beibehalten hat. Diesen Namen wollen wir jedoch nicht mit Chloroxaminsäure wiedergeben, weil, wiewohl eine solche noch nicht bekannt geworden ist, sie doch entdeckt werden kann. Diese würde dann aus 1 Atom Chloroxamid und 1 At. Oxalsäure bestehen. Die von Cloez entdeckte Säure hat eine ganz andere Zusammensetzung. Das Chlor wechselt 1 Aequivalent Wasserstoff in dem Chloroxamid aus, und die neue Säure, gehörig aus Wasser umkrystallisirt, besteht aus:

	Atome	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	12,1	4	12,3
Wasserstoff	0,8	2	0,5
Stickstoff	7,0	2	7,2
Chlor	71,4	8	71,9
Sauerstoff	8,7	2	8,1

$= C^4H^2N^2Cl^8O^2$. Nach Cloez würde sie *Chloracetaminsäure* heissen. Der Wasserstoffverlust bei der Bildung der Säure kann nur das Oxamid betreffen, und das Chloräquivalent hat das Oxalchlorid, $\text{C}Cl^5$, in 2 At. Kohlensuperchlorid, $2\text{C}Cl^3$, ver-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 305.

wandelt. Aber das Oxamid, auf diese Weise in $NH\ddot{C}$ verwandelt, kann nicht der saure Körper sein, welcher in dieser Säure die Basen sättigt, sondern die Säure muss Kohlensäure sein, und die Zusammensetzung muss mit $NHC + \ddot{C}$ ausgedrückt werden, d. h. sie ist Kohlensäure, verbunden mit Carbimid, einem Körper, welcher entsteht, wenn aus 1 Atom Carbamid 2 Atome Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff austreten, $CH^2\dot{C} - H^2O = NHC$. Die Formel für die Säure wird dann $\ddot{C} + (NHC + 2CCl^2)$, so dass sie *Chlorcarbiminsäure* genannt werden kann. Die gepaarten Kohlensäuren, welche nicht durch Säuren zerstört werden, krystallisiren wasserfrei. Es sind davon mehrere bekannt, wiewohl der Aufmerksamkeit dadurch entgangen, dass sie die Entdecker nicht als gepaarte Kohlensäuren erkannten.

Diese Säure krystallisirt in langen, prismatischen Nadeln, ist farblos oder doch fast ungefärbt. Sie hat einen unangenehmen Geschmack, schmilzt beim Erhitzen und kann einen guten Theil nach unzersetzt sublimirt werden. Sie verändert sich nicht in der Luft, ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und leicht auflöslich in Aether.

Mit den Alkalien bildet sie neutrale Salze, welche in fester Form erhalten werden können. Das Kalisalz gibt, wenn man seine Lösung mit Kali im Ueberschuss kocht, Ammoniak, während Chlorkalium und kohlensaures Kali in der Lösung zurückbleiben. Das Ammoniumoxydsalz trocknet im luftleeren Raume zu einer amorphen Masse ein, welche in der Luft Wasser aufnimmt und sich damit in glänzende Krystallschuppen verwandelt. Es ist neutral und fällt nicht eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Diese Salze verdienen eine grössere Aufmerksamkeit, als Cloez ihnen gewidmet hat.

Cyan. Kolb hatte angegeben, dass man aus wasserhaltigem Kaliumeisencyanür durch eine trockne Destillation mit Braunstein und zweifach-schwefelsaurem Kali Cyangas erhalten sollte. Diese Angabe ist von Harzen-Müller [1]) geprüft worden. Derselbe hat gefunden, dass man auf diese Weise wohl viel Gas erhält, dass aber dieses nicht Cyangas ist, sondern nur von Zersetzungsproducten ausgemacht wird, welche aus Cyanwasserstoffsäure, kohlensaurem Ammoniumoxyd, Cyanammonium, Kohlenoxydgas und Stickgas bestehen.

Schwefelcyan. Jameson [2]) hat unter Liebig's Leitung das sogenannte Schwefelcyan (Jahresbericht 1842, S. 81, 1844, S. 93, und 1846, S. 96) untersucht, welches nach den übereinstimmenden Analysen von Parnell und Völckel aus $C^8H^4N^8S^8O$ besteht. Jameson fand, dass wenn man es mit Wasser kocht, so lange dieses noch etwas auszieht, dasselbe Rhodanwasserstoffsäure auflöst, zugleich mit einer geringen Quantität von einem gelben schwefelhaltigen Körper, während ein dem Schwefelcyan ähnlich aussehender, gelber, pulverförmiger Körper zurückbleibt, welcher die Hälfte des Kohlenstoffs, Schwefels und Stickstoffs verloren hat, und welcher nach seiner Analyse aus $C^4H^4N^4S^4O$ besteht. Das analytische Resultat stimmt völlig mit der Formel überein. Jameson glaubt, dass er aus 1 Aequivalent Rhodanwasserstoffsäure, 1 Aequivalent Rhodan und 1 Atom Wasser bestehe. Damit stimmt wohl die Anzahl der einfachen Atome

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 102.
2) Das. LIX, 339.

übereín, aber der Wassergehalt ist nicht sehr wahrscheinlich. Ueber die chemischen Verhältnisse dieses Körpers sind keine Versuche angeführt worden.

Neuer zusammengesetzter Salzbilder.

Im Zusammenhange mit diesen Versuchen hat Jamieson die Bereitung eines neuen Salzbilders angeführt. Löst man das Schwefelcyan in einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat auf, so wird Wasserstoffsulfid mit Brausen ausgetrieben, was durch Erhitzen unterstützt wird, und es bleibt eine geringe Quantität von einem braunen Körper unaufgelöst. Die Lösung enthält kohlensaures Kali, Rhodankalium, ein höheres Schwefelkalium und eine Verbindung von Kalium mit einem neuen zusammengesetzten Salzbilder, welcher in dieselbe Klasse gehört, wie die vielen von Völckel entdeckten (Jahresb. 1846, S. 99). Vermischt man die Lösung mit Essigsäure, so schlägt sich eine Wasserstoffsäure von dem Salzbilder mit Schwefel aus dem Schwefelkalium nieder, aber ein Theil davon bleibt aufgelöst in der Flüssigkeit, neben Rhodanwasserstoffsäure, und kann dann durch freiwilliges Verdunsten der Flüssigkeit erhalten werden. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und darauf mit verdünntem kaustischem Ammoniak behandelt, welches die Wasserstoffsäure auflöst und den Schwefel zurücklässt. Der Theil des Schwefels, welcher sich mit auflösen kann, wird daraus wieder abgeschieden, wenn man die Lösung einer gelinden Wärme aussetzt. Darauf wird die Lösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt, und nach dem Erkalten die Wasserstoffsäure daraus durch Salzsäure niedergeschlagen. Sie scheidet sich in Gestalt eines schneeweissen Pulvers daraus ab.

Jamieson nennt sie *Schwefelmellonwasserstoffsäure*, ein Name, der um so weniger angenom-

men werden kann, da sie mehrere Aequivalente Wasserstoff, und also einen ganz anderen Körper als *Mellan* enthält. Da so viele Salzbilder aus dieser Klasse ihren Namen nach der Farbe bekommen haben, so wollen wir diesen, weil er farblos ist und, so viel man weiss, ungefärbte Verbindungen gibt, *Achroman*, von *α* privativum, und *Χρωμα*, Farbe, und die Säure *Achromanwasserstoffsäure* nennen.

Sie bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver, ist geruch- und geschmacklos, röthet Lackmuspapier, ist nicht flüchtig, und wird bei der trocknen Destillation zwischen + 140° und + 150° zersetzt, wobei Schwefelwasserstoff gasförmig weggeht und Mellan zurückbleibt. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber sie löst sich ein wenig in siedendem, woraus sie sich beim Erkalten in feinen, weissen, nadelförmigen Krystallen wieder absetzt. In Alkohol und in Aether ist sie fast unauflöslich. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	22,51	6	22,5
Wasserstoff	2,68	8	2,5
Stickstoff	35,02	8	35,0
Schwefel	39,99	4	40,0

$= H + C^6H^6N^8S^4 =$ Achr. Sie ist so zusammengesetzt, dass wenn daraus in der Wärme 4 $\acute{H}$ ausgetrieben werden, 1 Atom Mellan, C^6N^8, zurückbleibt. Bei der Vereinigung mit Sauerstoffbasen wird das Wasserstoff-Aequivalent gegen 1 Atom von dem Radical der Base ausgewechselt und 1 Atom Wasser gebildet.

Ihre Salze von Alkalien und alkalischen Erden, so wie auch die von einigen Metalloxyden, sind lös-

lich und geben farblose Krystalle. Sie sind auch in Alkohol auflöslich.

Achromankalium, K Achr $+ 3\dot{H}$, wird durch Auflösen der Säure in der Wärme in Kalihydrat bis zur Sättigung erhalten. Aus einer gesättigten Lösung schiesst es beim Erkalten in farblosen, glasglänzenden Prismen an, welche dem ein- und einachsigen System angehören. Der Wassergehalt beträgt 11,98 Procent, und er geht nicht eher völlig als über $+ 100^{0}$ weg. Das Salz wird von Wasser und Alkohol leicht aufgelöst. Es gibt beim Erhitzen in einer Retorte Schwefelammonium und Cyanwasserstoffsäure, mit Zurücklassung eines löslichen Salzes, in dessen Lösung durch Salzsäure ein geléeähnlicher Niederschlag entsteht.

Achromannatrium, Na Achr $+ 3\dot{H}$, krystallisirt in fettglänzenden, breiten, durchsichtigen Tafeln, und bei raschem Abkühlen in kleinen, perlmutterglänzenden Blättern. Es enthält 12,9 Proc. Wasser, welches bei $+ 130^{0}$ weggeht.

Achromanbarium, Ba Achr $+ 5\dot{H}$, wird durch Kochen der Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt gebildet, wenn man das Kochen fortsetzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Die Lösung wird dann filtrirt und verdunstet. Das Salz schiesst in Nadeln an, welche Diamantglanz haben und sich leicht in Wasser auflösen. Der Wassergehalt beträgt 16,5 Proc., und geht unter $+ 130^{0}$ weg.

Achromanstrontium, Str Achr $+ 4\dot{H}$, schiesst in grossen, wachsglänzenden, durchsichtigen Tafeln an, welche dem ein- und einachsigen System angehören. Der Wassergehalt beträgt 14,95 Proc. und geht bei $+ 120^{0}$ daraus weg.

Achromancalcium, Ca Achr + $2\dot{H}$, bildet glasglänzende Krystalle von der Form des Axinits. Der Wassergehalt beträgt 9,14 Proc. und geht bei + 120° weg.

Achromanmagnesium, Mg Achr + $6\dot{H}$, schiesst in feinen, glasglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln an. Der Wassergehalt beträgt 23,92 Proc. und geht bei + 120° weg.

Achromansilber, Ag Achr, ist ein weisser, voluminöser, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Es ist wasserfrei, schwärzt sich nicht im Lichte und verträgt + 100° ohne Veränderung.

Mellan. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 165, die mit der Ansicht von Liebig im Widerspruch stehenden Behauptungen von Laurent und Gerhardt in Betreff der Zusammensetzung und Natur des Mellans an, deren Richtigkeit diese letzteren jedoch damals noch nicht durch positive Versuche erwiesen hatten. Ihre Untersuchungen sind seitdem bekannt gemacht worden [1].

Wir wollen sie in der Kürze durchgehen. Was Liebig Mellan genannt hat, wird als Rückstand bei der trocknen Destillation gewisser Körper erhalten, indem man diesen Rückstand eine Weile im gelinden Glühen erhält. Körper dieser Art sind das sogenannte Schwefelcyan, die Xanthanwasserstoffsäure, Melam, Melamin, Ammelid, Chlorcyanamid, und Verbindungen von Chlor- oder Bromcyan mit Ammoniak. Sie haben jedoch darunter nicht Liebig's zuletzt angegebene Bereitungsmethode aus Mellanquecksilber angeführt, welche dieser aus dem Grunde vorgeschrieben hat, weil die übrigen nicht sicher ein wasserstofffreies Präparat liefern.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 85.

Laurent und Gerhardt haben es nach mehreren Methoden bereitet, aber sie ziehen es vor, dasselbe aus nicht schwefelhaltigen Körpern zu bereiten, weil das Austreiben der letzten Spur von Schwefel eine so hohe Temperatur erfordert, dass man zu viel von dem Rückstande verliert.

Ihre ersten Versuche betreffen das Mellan, welches bei der trocknen Destillation von Chlorcyanamid zurückbleibt. Sie stellen ihre analytischen Resultate, worin C = 75,0 und H = 6,25 ist, auf folgende Weise auf:

	Gefunden.				Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	36,0	35,8	36,4	35,73	6	36,0
Wasserstoff	1,7	1,8	1,7	1,77	3	1,5
Stickstoff	61.3	62,4	61,9	62,50	9	62.5.

Was zuerst bei Betrachtung dieser Resultate in die Augen fällt, ist die Anwendung halber Aequivalente von Wasserstoff und Stickstoff, d. h. 1½ Aquiv. Wasserstoff und 4½ Aequiv. Stickstoff. Dies dürfte jedoch Bezug haben auf ihre sogenannten Gesetze für organische Zusammensetzungen, welche im vorigen Jahresberichte, S. 166, angeführt wurden, und welche, wenn sie stattfinden sollen, solche Ausnahmen von allgemeinen Verhältnissen erfordern. Vergleicht man dann ihr Resultat, berechnet nach ganzen Aequivalenten, mit Liebig's Angabe über die Zusammensetzung des Mellans, so erhält man 2 Aequivalente Mellan, verbunden mit 1 Aequivalent Ammoniak = 2 $C^6N^8 + N^2H^6$. Aber dabei bleibt es immer merkwürdig, dass diese Analysen sämmtlich 0,2 bis 0,3 Proc. Wasserstoff zu viel gegeben haben, was wohl ausweist, dass die berechnete Formel einen Fehler hat, weil ein so grosser Fehler von 0,2 bis 0,3 Proc. Wasserstoff ganz undenkbar ist, ohne dass diess

von Wasser herrühren sollte, dessen Sauerstoff 8 Mal grösser als 0,2 oder 0,3 ist, von dem sich aber in dem gefundenen Resultate keine Spur zeigt. Im Uebrigen stimmt ihr Resultat mit Völckel's Analyse des Glaucens (Jahresb. 1846, S. 120) überein, was sie auch anerkennen. Aber Völckel hat dafür die wahrscheinlichere Formel $C^4H^2N^6$ gegeben.

Daraus folgt dann wiederum, dass Laurent's und Gerhardt's Mellan Völckel's Glaucen ist; aber folgt daraus auch wohl, dass Mellan und Glaucen einerlei Körper sind? Dies ist die Hauptfrage in dem Streit. Wir werden sehen, dass es sich nicht so verhält.

Darauf kommen sie zur Erklärung, wie Glaucen (wir wollen bis auf Weiteres diesen Namen anwenden [1])) entsteht:

1. Aus *Chlorcyanamid*. Sie bereiteten diesen Körper aus krystallisirtem Chlorcyan, indem sie es mit verdünntem Ammoniak digerirten, wobei sich Salmiak in der Flüssigkeit auflöste, und das Amid zurückblieb, in Gestalt eines weissen Pulvers, welches von ihnen analysirt und aus $C^3H^4N^5Cl$ zusammengesetzt gefunden wurde. Nach ganzen Aequivalenten gibt dies $C^6H^8N^{10}Cl^2$, und dies lässt sich wiederum

---

1) Es ist ein tadelnswerther Advocatenkniff, dem Glaucen den Namen Mellan zu geben, darum weil Liebig, ehe noch das Glaucen entdeckt war, es für Mellan angesehen hat. Denn Liebig hat ausdrücklich erklärt, dass welche fremden Körper auch diesen, Mellan enthaltenden Rückständen von der trocknen Destillation eingemengt sein könnten, er doch nichts anderes für Mellan halte, als denselben Körper, welcher im Mellankalium mit Kalium verbunden ist. (S. Jahresb. 1846, S. 96).

reduciren zu $C^6N^8 + NH^4Cl$, oder zu einer Verbindung von 1 Atom Mellan und 1 Atom Salmiak. Diese letztere Darstellung, mag sie richtig sein oder nicht, gibt doch einen Begriff von der Zersetzung beim Erhitzen. Denn sie fanden, dass bei der trocknen Destillation des Chlorcyanamids die Hälfte des Chlors in Gestalt von Salmiak erhalten wird, so dass man aus 2 Atomen $C^6N^8 + NH^4Cl$ ein Aequivalent HCl, 1 Aequivalent NH^4Cl und 1 Atom von $2C^6N^8 + NH^3$, oder Glaucen bekommt. Sie zeigen dabei mit Citaten aus Liebig's Arbeit, dass dieser den Chlorgehalt in dem Chlorcyanamid nur halb so gross angenommen hat, wie er es nach ihren Versuchen ist, und dass derselbe die Entwickelung von Salzsäure bei der trocknen Destillation übersah. Es entsteht dabei die Frage, ob dieses Chlorcyanamid das einzige ist, welches hervorgebracht werden kann, was jedoch deutlich hätte ausgemittelt werden müssen. Denn wenn man durch eine gewisse Behandlung ein Chlorcyanamid erhalten kann, dessen Zusammensetzung sich durch $2C^6N^8 + NH^4Cl$ ausdrücken lässt, so hat Liebig Recht, indem es bei der trocknen Destillation Salmiak gibt und C^6N^8 oder Liebig's Mellan zurücklässt. Es ist nicht meine Absicht, in dieser Frage auf irgend eine Weise zu Liebig's Vertheidigung aufzutreten, oder die Glaubwürdigkeit der beiden französischen Chemiker zu vermindern; ich wünsche nur zu einer sicheren Kenntniss zu gelangen, und hebe hervor, was ich in den Angaben hinkend erkenne. Ausserdem wenn die Streitenden so offenbar Probabilitäts-Theorien ergeben, so wechselseitig erbittert sind, und es sich so angelegen sein lassen, einander ihren wissenschaftlichen Werth herabzusetzen, wie es hier der Fall ist, so wird für den

Unpartheiischen die Unsicherheit über das, was richtig ist, um so viel grösser.

Laurent und Gerhardt lösten das Chlorcyanamid in kaustischem Kali auf und bekamen aus der Auflösung durch Salzsäure einen weissen, voluminösen Niederschlag, welchen sie nicht analysirten, aber von den sie angeben, dass er, wenn man ihn in starker Salpetersäure auflöst und die Lösung weiter concentrirt, nadelförmige Krystalle gibt, welche durch Wasser zersetzt werden. Wurde die Lösung in Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so schieden sich glänzende blättrige Krystalle von Ammelid-Silberoxyd ab (Jahresb. 1839, S. 134).

Wurde die Lösung des Amids in Kali mit Essigsäure gefällt, so entstand ein kalihaltiger Niederschlag, welcher, in siedendem Ammoniak aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, eine Verbindung in Gestalt eines weissen Pulvers gab, die sich nicht im Lichte schwärzte, und welche sie nach ihrer Weise als aus $C^3H^4N^5AgO$ zusammengesetzt berechnen; aber sie gründen diese Berechnung nur auf das Silber, welches beim Verbrennen davon zurückblieb.

Hierbei bleibt immer die Frage übrig, was war das, was Salzsäure aus der Lösung des Chlorcyanamids in Kali ausfällte? War es Ammelid? oder war es ein Körper, welcher durch starke Salpetersäure in dieses verwandelt wird, ähnlich wie beim Melam, woraus Ammelid auf diese Weise erhalten wird?

2. Aus *Ammelid*. Sie haben gezeigt, dass der Körper, in welchen Urenoxyd-Ammoniak durch gelindes Erhitzen verwandelt wird (Jahresb. 1847, S. 866), und welcher von Liebig und Wöhler nach der Formel $C^6H^8N^8O^4$ zusammengesetzt gefunden wurde, Ammelid ist. Laurent und Gerhardt zei-

gen, dass diese die richtige Zusammensetzung des Ammelids ist, was wohl auch daraus eingesehen werden kann, dass das unter Liebig's Leitung von Knapp (Jahresb. 1839. S. 124) erhaltene Resultat = $C^8H^7N^9O^2$ unmöglich richtig sein kann. Die Erhitzung des Urenoxyd-Ammoniaks ist die beste und billigste Methode zur Bereitung dieses Körpers, von dem man ungefähr die Hälfte vom Gewicht daraus erhält.

Wird Ammelid bis zur Sättigung in siedendem kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so schlägt sich Ammelid-Silberoxyd nieder, dessen Zusammensetzung sie zu $C^3H^5N^4AgO^2 = C^6H^6N^8O^3 + \dot{A}g$ berechnen. Diese Verbindung unterscheidet sich von der oben angeführten, wie der Leser leicht bei einer Vergleichung damit erkennen wird, in dem Gehalte an Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, ohne dass man einen Grund dafür einsieht, im Fall beide aus einer Lösung von Ammelid in Ammoniak erhalten waren. Auch zeigt sich bei der Vergleichung der jetzt gegebenen Formel für das Ammelid-Silberoxyd, dass das Ammelid durch die Vereinigung mit Silberoxyd nur 1 Aequivalent Wasserstoff, aber 2 Atome Sauerstoff verloren hat. Für die Verwendung des einen Atoms wird hier keine Rechenschaft gegeben. Oder sind Druckfehler in den Zahlen die Ursache?

Wird das Ammelid der trocknen Destillation unterworfen, so entsteht keine Spur von Wasser, sondern zuerst Ammoniakgas, darauf wasserhaltige Cyansäure, und zuletzt bleibt Glaucen zurück. 6 Atome Ammelid geben 6 Atome wasserhaltiger Cyansäure, 1 Atom Cyanurensäure = $C^2H^2N^2O^2$, 1 Aequivalent Ammoniak und 1 Atom Glaucen = $2C^6N^8 + NH^3$.

Ich übergehe ihre Erklärung, wie das Glaucen aus Ammelin, Melam und Xanthanwasserstoffsäure entsteht, weil dies schon von Völkel erforscht worden ist. Auch ist von ihnen die Verwandlung des sogenannten Schwefelcyans darin erklärt worden. Sie analysirten das Schwefelcyan und fanden es zusammengesetzt aus $C^6H^2N^6S^6$, ohne dass das Atom Sauerstoff, welches so viele vor ihnen als einen Bestandtheil desselben nachgewiesen haben, aufgenommen worden ist, und ohne dass sie darüber etwas anderes äussern, als dass sie es besser zu bereiten und zu analysiren verstanden hätten, wie Parnell und Völckel.

In Betreff der Reactionen des Glaucens mit Kali erkennen sie, dass sie keine so sichere Resultate erhalten hätten, um darauf schon etwas bauen zu können. Durch die Behandlung des Glaucens mit Kali haben sie die krystallisirende Verbindung erhalten, welche von Liebig als Mellankalium erkannt wurde. Aber sie ist oft von ungleicher Zusammensetzung, und sie erfordert, wenn sie ein constantes Präparat werden soll, dass das Kochen mit dem Kali hinreichend lange Zeit fortgesetzt werde. Bei einem Versuche, wo das Kochen nicht lange genug stattgefunden hatte, fällten sie die sogenannte Mellanwasserstoffsäure, und sie fanden dann, dass diese hauptsächlich von Ammelid ausgemacht wurde, welches, da das Glaucen aus Schwefelcyan bereitet worden war, ausserdem gefällten Schwefel eingemengt enthielt. Bei einem anderen Versuche, wo die Verwandlung vollständig geschehen war, konnten sie die gefällte Mellanwasserstoffsäure nicht völlig von Kali befreien. Sie haben bei ihrer Analyse nur den Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, und lassen also hier vieles zu

wünschen übrig. Aber das von ihnen erhaltene Resultat stimmt am besten mit der Formel $C^9H^4N^8O$ überein, was nach der Liebig'schen Ansicht 1 Aequivalent Mellanwasserstoffsäure und 1 Atom Wasser entspricht = $C^6N^8H^2 + \dot{H}$. Das Mellansilber wurde durch Auflösen dieser Säure in kaustischem Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Das analytische Resultat stimmte am nächsten mit $C^6H^2N^8AgO$ oder mit $C^6N^8Ag + \dot{H}$ überein. Es fragt sich dann, ob dieses Wasser darin als Wasser oder als Wasserstoff und Sauerstoff enthalten ist. Liebig trocknete sein Salz bei + 180°, aber Laurent und Gerhardt nur bei + 100°. Man versteht nicht, wenn es sich um eine solche Frage handelt, warum es die französischen Chemiker nicht auch bei derselben Temperatur trockneten, wenn sie es nicht deshalb unterliessen, um nicht Liebig's Resultat zu erhalten. Denn ihre und Liebig's Resultate für den Kohlenstoff, Wasserstoff und das Silber kommen einander sehr nahe, nur mit dem Unterschiede, welchen eine höhere Trocknungs-Temperatur bei Liebig's Versuchen bewirken konnte.

Dagegen fanden sie, dass wenn man Glaucen mit Kalium in einer höheren Temperatur behandelt, es sich damit unter Feuer-Phänomen und mit Entwickelung von Ammoniak vereinigte, und dass die zurückbleibende Verbindung C^6N^8K ist, was mit Liebig's Analyse übereinstimmt.

Will man sich nun Rechenschaft geben, wie der Streit, so weit diese Untersuchungen reichen, unpartheiisch entschieden werden kann, so kommt man zu dem Endresultat:

1. Dass Liebig häufig Glaucen für Mellon angesehen hat. Aber dabei ist es doch nicht sicher ausgemittelt worden, ob es nicht vielleicht möglich ist, von Glaucen durch zweckmässiges Erhitzen zuletzt 1 Aequivalent Ammoniak zu entfernen und dadurch 2 Aequivalente Mellan übrig zu behalten, was doch noch eine Hauptfrage ist.

2. Dass Laurent und Gerhardt dargelegt haben, dass eine solche Verbindung existirt, welche Liebig Mellankalium nennt, zusammengesetzt nach der Analyse des letzteren aus $C^6N^8 + K$. Dadurch wird es höchst wahrscheinlich, dass die Silberverbindung = $C^6N^8Ag + \dot{H}$ ist, woraus aber die Entfernung des Wassers eine höhere Temperatur erfordert, als man erwartet, und dass die Mellanüre im Allgemeinen eine grosse Neigung haben, Wasser aufnehmen und schwierig wieder zu verlieren.

3. Dass Liebig in der Hauptfrage Recht hat, welche darin besteht, dass ein aus Kohlenstoff und Stickstoff nach dem Verhältniss von C^6N^8 zusammengesetzter Salzbilder, das Mellan, existirt, welches sich mit Kalium (und mit anderen Metallen) vereinigen kann.

Metalle. Glühen in Alkohol-Dämpfen.

Reinsch [1]) hat zu zeigen gesucht, dass Metalle im Allgemeinen, wenn sie auf Asbestfasern, die man mit ihrer Lösung durchtränkt hat, reducirt worden sind, in der Davy'schen Glühlampe glühen. Nicht bloss auf diese Weise vergoldete oder versilberte Fasern, sondern auch solche, welche mit Eisen, Nickel, Kobalt, Blei u.s.w. überzogen worden sind, können in Alkoholdampf zum Glühen gebracht werden. Er taucht zuerst einen Asbestfaden in die Lösung von einem Eisenoxydsalze, dann in kaustisches Ammoniak,

1) Journ. für pract. Pharm. XII, 359.

darauf zieht er ihn rasch durch heisses Wasser, trocknet und glüht ihn in einer Alkoholflamme. Wird dieser Faden spiralförmig um den Draht einer Lampe gedreht, so glüht er stärker als Platindraht. Für die anderen Metalle taucht man den Faden zuerst in die Lösung des Metallsalzes und darauf in die Lösung von oxalsaurem Ammoniak, worauf er getrocknet und einen Augenblick lang in einer Spiritusflamme geglüht wird. Diese Fäden glühen, wenn man sie auf eine gleiche Weise anwendet, dann eine kürzere oder längere Weile, je nachdem sie sich rascher oder langsamer durch die sie umgebende Luft verändern. Zinn und Antimon schwieriger, Quecksilber einen Augenblick, aber Zink und Mangan bringen kein Glühen hervor.

Aber Böttger[1] hat gezeigt, dass, ungeachtet diese Versuche wirklich so ausfallen, wie Reinsch angegeben hat, was übrigens schon Döbereiner und Andere lange vorher gezeigt hätten, es hier doch nicht das Metall ist, welches wirkt, sondern das Oxyd davon. Chromoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Braunstein u. s. w. bewirken ganz dasselbe, wenn man sie an Asbest befestigt, diesen in der Flamme einer Spiritusflamme erhitzt, darauf die Flamme ausbläst und den Docht mit dem erhitzten oxydhaltigen Asbest berührt, wobei dieser sogleich ins Glühen kommt und so lange fortglüht, als Alkohol von dem Dochte abdunstet.

Reduction der Metalle durch Kohle. In Bezug auf die von Leplay und Laurent aufgestellte Theorie, dass feste Kohle nicht Metalle reduciren könne, sondern dass dieses nur durch Kohlenoxydgas geschehe (Jahresbericht 1839, S. 155),

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 117.

hat Gay-Lussac[1]) dargelegt, dass, wenn auch die Versuche, auf welche sich diese Ansicht gründet, dass nämlich Kohlenoxyd in höherer Temperatur viele Metalle reducirt, richtig sind, sie doch nicht beweisen, was jene zu beweisen geglaubt haben; denn es werden mehrere leicht reducirbare Metalloxyde, wenn man sie mit fein zertheilter Kohle vermischt, in einer Temperatur dadurch reducirt, worin auf Kosten der Luft noch kein Kohlenoxyd gebildet werden kann, und Silberoxyd z. B. wird augenblicklich mit einer Art Explosion reducirt. Ausserdem werden auch solche Metalle durch Kohle in fester Form reducirt, welche Kohlenoxyd nicht zu reduciren vermag. Gegen ihre Behauptung, dass die Cementation unmöglich sei; d. h. dass sich ein fester Körper dem anderen nicht mittheilen könne, wie dies z. B. beim Stahl und Gusseisen der Fall ist, hat er im Ganzen dieselben Beweise angeführt, wie ich im Jahresberichte 1839. Es ist in der That befriedigend, wenn man, wenigstens zuweilen, eine Stimme von der älteren, soliden französischen Schule sich gegen die leichte Art, mit der die neue ihre Theorien aufstellt, erheben hört.

Metalle mit Cyankalium.

Bekanntlich werden mehrere Metalle in völlig metallischer Form von Cyankalium auf nassem Wege aufgelöst, worauf die Lösung alkalischer ist als vorher. Zur Ausmittelung dieses Verhaltens hat Elsner[2]) mehrere Metalle in einer luftfreien Lösung von Cyankalium aufzulösen versucht, und er hat dabei gefunden, dass sich *Platin, Quecksilber* und *Zinn* gar nicht darin auflösen, ob sich die Flüssigkeit dabei mit der Luft in Berührung befindet oder nicht. *Gold, Silber* und *Cadmium* werden ebenfalls nicht

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 221.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 441.

in einem vollkommen angefüllten und luftdicht verschlossenen Gefässe aufgelöst. Ist aber die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung, so absorbirt jene aus dieser Sauerstoffgas, wodurch sich Kali bildet, während das Kalium durch das vorhandene Metall ersetzt wird, was sich dabei in demselben Verhältnisse auflöst. *Eisen*, *Nickel*, *Zink* und *Kupfer* werden bei Abschluss der Luft unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, indem sich das Kalium auf Kosten von Wasser oxydirt. Es will hier scheinen, dass die Neigung zur Bildung von Doppelsalzen mit diesen Metallen so gross ist, dass ein Theil Kalium, wenn es Sauerstoff vorfindet, verdrängt werden kann.

Alkali und Erden bildende Metalle. Verhalten der Alkalien zu Schwefel.

Fordos und Gélis [1]) haben eine sehr schöne und interessante Arbeit über das Verhalten der Alkalien zu Schwefel auf nassem und auf trocknem Wege ausgeführt, worin wichtige Berichtigungen älterer Ansichten gemacht worden sind.

Sie haben dargelegt, dass wenn man kohlensaures Kali gehörig trocken mit so viel Schwefel vermischt, als zur Bildung von Quintisulfuretum erforderlich ist, dann einen Glaskolben bis an den Hals damit anfüllt, welcher letztere mit einem zum Quecksilber-Apparat führenden Gasleitungsrohr versehen ist, und in einem Oelbade erhitzt, die Masse bei + 108°, dem Schmelzpunkte des Schwefels, anfängt Kohlensäuregas zu entwickeln, was dann fortschreitet, während sich die Temperatur allmälig erhöht, und bei + 180° damit endigt, indem dann kein kohlensaures Kali mehr übrig ist. Die in Wasser lösliche Masse, welche dabei gebildet wird, besteht dann aus 1 At. neutralem dithionigsauren Kali und aus 2 At. Quinti-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 86.

sulfuretum = $\dot{K}\ddot{\bar{S}} + 2\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{K}$. Es ist keine Spur von Schwefelsäure darin enthalten. Ihre analytischen Versuche wurden äusserst einfach ausgeführt, aber mit einer besonderen Sorgfalt auf die Weise, dass sie eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, deren Salzgehalt in einem bestimmten Volum davon genau bestimmt worden war (titrée), und eine ähnliche frisch bereitete Lösung von Jod in Alkohol anwandten. Mit der ersteren, in einem bestimmten Volum angewandt, wurde die Lösung mit der für diese Operationsweise gewöhnlichen Vorsicht ausgefällt, bis jede Spur von gelber Farbe verschwunden war, wo dann die Quantität des zersetzten Schwefelkaliums leicht nach dem verbrauchten Volum von der Zinksalzlösung zu berechnen war. Die überstehende Flüssigkeit, noch mit einem geringen Ueberschuss von dem Zinksalze wegen eines möglichen Rückhalts an kohlensaurem Kali versetzt, wurde filtrirt, das Schwefelzink ausgewaschen, und darauf die Lösung mit Jodtinktur vermischt, bis ein neuer Tropfen davon anfing eine Spur von Färbung hervorzubringen (Vergl. Jahresb. 1845, S. 252). Der Verbrauch von diesen Reagentien entsprach genau der oben angeführten Theilung.

Mit kohlensaurem Natron beginnt die Entwickelung von Kohlensäuregas erst bei einer viel höheren Temperatur, und sie ist erst bei + 275° beendigt. Die in Wasser lösliche Masse enthält dann aber, ausser dithionigsaurem Natron, auch eine nicht so unbedeutende Portion von schwefelsaurem Natron.

Die älteren Versuche, welche immer erst mit dem Glühen der Masse beendigt wurden, führten zu dem Resultat, dass der Rückstand aus $\dot{K}\ddot{\bar{S}} + 3\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{K}$ zusammengesetzt sei, was auch wirklich der Fall ist. Aber

Fordos' und Gelis' Versuche legen dar, dass die Theilung von Anfang an in einer niedrigeren Temperatur geschieht, worin nur $\frac{2}{3}$ von dem Kali Schwefelkalium bilden. Durch Glühhitze wird darauf das dithionigsaure Kali zersetzt, selbst wenn es isolirt derselben ausgesetzt wird, auf die Weise, dass von 4 Atomen dithionigsaurem Kali 3 Atome $\dot{K}\dddot{S}$ und 1 Atom $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{K}$ entstehen, wodurch sich 4 $(\dot{K}\ddot{S} + 2\overset{\prime\prime\prime}{K})$ in 3 $(\dot{K}\dddot{S} + 3\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{K}$ verwandeln.

Bei der Vereinigung der alkalischen Hydrate mit Schwefel auf nassem Wege ist die Theilung nach den von ihnen angestellten Versuchen ganz dieselbe, und vermischt man die erhaltene Lösung mit Alkohol, so bleibt das Quintisulfuretum aufgelöst, während neutrales dithionigsaures Kali niedergeschlagen wird.

Sie haben inzwischen die Beobachtung gemacht, dass wenn die Vereinigung im Sieden geschieht, sich Schwefelwasserstoff entwickelt, und mehr Schwefel aufgelöst wird, selbst wenn man das Pentasulfuretum allein anwendet.

Zur Erklärung dieses Verhaltens wenden sie H. Rose's Ansichten über das Schwefelbarium und Schwefelcalcium an, wenn man diese in Wasser auflöst (Jahresb. 1843, S. 101, und 1844, S. 111). Aber auch dadurch wird die Ursache dieser Reaction nicht recht klar.

Bei meinen Versuchen über die Schwefelverbindungen der Alkalien auf nassem Wege hatte ich $\dot{K}\ddot{S}^{3}$ + $3\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{K}$ gefunden. Sie bemerken, dass durch die angeführte Reaction mehr Schwefel in der von mir untersuchten Lösung enthalten gewesen sei, und dass sich bei der von mir angewandten Methode, durch

Kupferoxyd den Schwefel aus dem Sulfuretum auszufällen, nicht bloss Schwefelkupfer hätte bilden müssen, sondern auch dithionige Säure aus dem Sauerstoff des Kupferoxyds.

Es kann nicht bezweifelt werden, dass das von Fordos und Gelis angeführte Resultat das richtige ist, aber das Kupferoxyd wurde bei meinen Versuchen nicht zu der Analyse angewandt, sondern nur als Reactionsmittel zur Prüfung. Die erhaltene mit Schwefel im Sieden gesättigte Lösung wurde mit Königswasser oxydirt, bis sich der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt hatte, diese durch Chlorbarium ausgefällt und nach dem schwefelsauren Baryt die Zusammensetzung berechnet. Dadurch wurden auf 4 Atome Kali 21 Atome Schwefel erhalten, anstatt 16, welche es nach Fordos und Gelis sein müssten. Dieser Zuschuss von etwas mehr als 1 Atom Schwefel für jedes Atom Kalium dürfte sich aus der vorhin angeführten Reaction bei der siedenden Behandlung erklären lassen.

Löslichkeit der Metalloxyde in Kalilauge.

Völcker[1]) hat dargelegt, dass Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd und Kobaltoxyd in einer nicht so unbedeutenden Quantität von starker Kalilauge aufgelöst werden. Eisenoxyd färbt die Lauge, wenn es sich darin auflöst, gelblich. Er bemerkt dabei, dass man beim Scheiden der Thonerde von Eisenoxyd keine starke Kalilauge anwenden dürfe, sondern dass es besser sei, die Behandlung mit einer schwächeren Lösung zwei bis drei Mal zu wiederholen. Kobaltoxyd und Kupferoxyd lösen sich in grösserer Menge auf. Die Lösung des letzteren wird nicht durch Verdünnung gefällt. Wird die Lösung zur Trockne ver-

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 34.

dunstet und der Rückstand schwach geglüht, so färbt sich die Masse blau und beim Lösen in Wasser grün. Sättigt man sie mit Chlor, so schlägt sich Kupferoxyd unter Gasentwickelung nieder.

Ammonium und Ammoniak. Verwandlung in Salpetersäure.

Dumas [1]) hat durch Versuche gefunden, dass feuchte atmosphärische Luft, wenn man sie mit Ammoniakgas gemengt über kohlensauren Kalk, der mit Kali durchfeuchtet ist und in einer Temperatur von + 100° erhalten wird, leitet, im Laufe von einigen Tagen eine nicht unbedeutende Quantität von salpetersaurem Kali hervorbringt.

Ammoniak in Gletschereis.

Horsford [2]) hat durch Versuche ausgemittelt, dass das Gletschereis vom Glacier de Boisson am Montblanc kohlensaures Ammoniak enthält, einem millionten Theil vom Gewicht des Eises an kaustischem Ammoniak entsprechend. Das Eis wurde in Genf geschmolzen, mit wenig Schwefelsäure gesättigt, bis auf ein geringeres Volum verdunstet und dann unter Liebig's Leitung in Giessen genauer untersucht.

Schwefelammonium im Hagel.

Peltier [3]) hat berichtet, dass am 27 Jan. 1846 um 1 Uhr des Nachts über Doué-la Fontaine (Maine et Loire) ein Hagelschauer mit dem heftigsten Donner begleitet stattgefunden habe. Der Hagel bedeckte die Erde bis zu 0m,15 Höhe und verbreitete in einem geschlossenen Gartenraume einen schwach hepathischen Geruch. Nach dem Schmelzen entwickelte das Wasser davon Schwefelwasserstoff, erkennbar, wenn eine Säure zugesetzt wurde. Durch einen Zusatz von Kalkhydrat entwickelte es einen bemerkbaren Geruch nach Ammoniak, welches ein darüber ge-

1) Chemic. Gaz. Nro 102. 31.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 113.
3) Journ. de Ch. med, 3 Ser. II, 267.

haltenes, geröthetes Lackmuspapier wieder blau färbte. Durch eine Lösung von Bleizucker entstand ein zwar schwacher, aber doch deutlicher Niederschlag von Schwefelblei.

Löslichkeit der Thonerde in kaustischem Ammoniak.

Malaguti und Durocher[1]) haben auf die Löslichkeit der Thonerde in kaustischem Ammoniak aufmerksam gemacht. Es ist eine bereits bekannte Sache, welche sich insbesondere deutlich zeigte, wenn sie als eine weniger kostbare Methode angegeben wurde, bei Mineralanalysen die Thonerde aus der Lösung in Kalilauge durch Salmiak niederzuschlagen, wobei man ohne Verdunstung der Flüssigkeit niemals die Thonerde völlig wieder bekam. Für die, welche Mineralanalysen zu machen pflegen, und überlegen, was sie thun, hat diese Löslichkeit in kaustischem Ammoniak keine grosse Bedeutung, weil man nicht mehr kaustisches Ammoniak zusetzt, als zur Fällung erforderlich ist, oder bis ein kaum bemerkbarer Ueberschuss hinzugekommen ist. Inzwischen ist jene Arbeit verdienstvoll und sie weist aus, welchen Fehlern man sich durch grosse Ueberschüsse aussetzen kann. Sie schliessen mit der Bemerkung, dass Schwefelammonium die Thonerde vollständig ausfällt, ohne dass sich etwas darin auflöst. Es ist zu bedauern, dass dieses Fällungsmittel nur in gewissen Fällen angewandt werden kann, weil es mit der Thonerde Körper ausfällt, die durch Ammoniak nicht gefällt werden, und häufig in einer Form, welche die Abscheidung der Erde bedeutend verwickelt, so dass sich seine Anwendung hauptsächlich auf die Fällung der Thonerde beschränkt, wenn sie sich in der Lösung allein befindet.

---

1) Ann. de. Ch. et de Phys. XVII, 421.

Riegel [1]) bereitet krystallisirtes Barythydrat auf die Weise, dass er eine Lösung von Schwefelbarium, welches in gewöhnlicher Art auf trocknem Wege bereitet worden ist, mit einer hinreichenden Quantität von fein geriebenem Braunstein kocht, bis alle Reactionen auf vorhandenen Schwefel verschwunden sind. Die Flüssigkeit wird siedend filtrirt, und erkalten gelassen, wobei das Barythydrat in platten, vierseitigen und vierseitig zugespitzten Prismen anschiesst. Die Mutterlauge ist Barytwasser und enthält keinen dithionigsauren Baryt. Barythydrat.

Bussy [2]) hat auf das Talkerdehydrat als Gegengift gegen Arsenik aufmerksam gemacht, nachdem er gefunden hatte, dass arsenigsaure Talkerde eben so unlöslich und deshalb eben so wenig giftig ist, wie arsenigsaures Eisenoxyd. Aber das dazu anzuwendende Talkerdehydrat muss sich in einem gelatinösen Zustande befinden und anders beschaffen sein, als wie wir es gewöhnlich kennen. Die Talkerde hat nämlich die Eigenschaft, in zwei verschiedenen Modificationen aufzutreten, gleichwie mehrere andere Körper. Die scharf geglühete Talkerde ist in einen indifferenten Zustand übergegangen, und sie vereinigt sich nicht mit Wasser. Eine weniger geglühete Erde vereinigt sich sehr langsam damit, und sie bildet dann allmälig das Hydrat ohne ihre erdige Form zu verändern. Auch dieses Hydrat ist es nicht, welches angewandt werden kann. Bussy empfiehlt das auf folgende Weise bereitete: Talkerdehydrat. Anwendung als Gegengift.

Die leichte, aber nicht die körnige, Magnesia alba wird in einen hessischen Tiegel gebracht, so dass

1) Jahrb. f. pract. Pharm. XII, 105.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 81.

dieser damit zur Hälfte angefüllt ist, und dann zwischen Kohlen, welche schon glühend sind, langsam und vorsichtig unter stetem Umrühren mit dem Stiel einer Thonpfeife oder mit einem eisernen Spatel erhitzt. Der Tiegel darf nicht heisser werden, als dass er höchstens im Boden anfängt zu glühen, um Kohlensäure und Wasser in der möglichst niedrigen Temperatur auszutreiben, welche dazu erforderlich ist. Wenn sich dann eine kleine Probe davon in Salzsäure ohne Brausen auflöst, so ist sie fertig. Die Prüfung, dass sie richtig bereitet worden ist, besteht darin, dass man sie mit ihrer 25fachen Gewichtsmenge Wassers anrührt, worin sie zu einer Gallert von Talkerdehydrat aufquellen muss; geschieht diess nicht, so ist sie zu stark gebrannt worden.

Man kann das Hydrat auf nassem Wege bereiten, wenn man schwefelsaure Talkerde in ihrer 25fachen Gewichtsmenge Wassers auflöst und die Lösung mit etwas weniger als mit einem gleichen Atomgewicht Kalihydrat vermischt, welches frei von Kohlensäure ist. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen, ein Paar Mal mit Wasser abgespült und ausgepresst. Es ist unumgänglich erforderlich, dass er keinen Ueberschuss an Kali enthält, indem sich daraus giftiges arsenigsaures Kali vorzugsweise bilden würde.

Als Gegengift gegen Arsenik werden 3—4 Drachmen Talkerde für jede Stunde, 10 bis 12 Stunden lang gegeben. Nach bereits glücklich ausgefallenen Versuchen an Hunden wurde sie auch bei einer Person angewandt, welche 15 Grammen arseniger Säure genommen hatte. Durch Anwendung von 100 Grammen Talkerde, welche innerhalb 10 Stunden so gegeben wurden, dass die Person jede Stunde 10

Grm. bekam, wurde diese frei von Schmerzen und ausser Gefahr gebracht.

Wahrscheinlich wirkt das Talkerdehydrat auch als Gegengift gegen Salze von vegetabilischen Salzbasen, welche dadurch in einem unlöslichen Zustande abgeschieden werden, so wie auch gegen Sublimat und Metallsalze.

Elektro negative Metalle. Selen.

Fischer [1]) hat bemerkt, dass wenn man Selen in einer Retorte mit starker Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht behandelt, bis sich selenige Säure im Halse der Retorte zu sublimiren anfängt, Krystalle erhalten werden, welche beim Herausnehmen völlig wasserfrei sind, welche aber bald nachher in der Luft zerfliessen und eine Portion Selensäure enthalten. Von schwefelhaltigem Selen bekommt man dieselben Krystalle, aber die hinzugekommene Säure ist dann Schwefelsäure. Die Natur dieser Verbindung ist nicht ausgemittelt worden.

Arsenige Säure ist fällbar durch Kohle.

Gorrod [2]) hat angegeben, dass sich arsenige Säure aus ihrer Lösung in Wasser mit Kohle ausfällen lasse; diese Ausfällung hat ihn veranlasst, Kohle als Gegengift gegen arsenige Säure vorzuschlagen, und er hält die Kohle eben so zuverlässig wie Eisenoxyd. Dies dürfte jedoch so verstanden werden, dass sie die Wirkung der arsenigen Säure nur in so weit aufhebt, als sie sich aufgelöst hat.

Chromsaures Chromoxyd.

Rammelsberg [3]) hat den Niederschlag untersucht, welcher in einer Lösung von sogenanntem Chromalaun durch Eintropfen von neutralem chromsauren Kali entsteht. Zuerst ist der Niederschlag braun-

1) Poggend. Ann. LXVII, 411.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 338.
3) Poggend. Ann. LXVIII, 271.

roth, darauf lebhaft braun, und nach beendigter Fällung ist die Flüssigkeit tief gelb. Der Niederschlag lässt sich mit kaltem Wasser auswaschen, so dass das Wasser ungefärbt durchgeht. Der getrocknete Niederschlag löst sich in Salzsäure mit gelbgrüner Farbe auf und aus der Lösung fällt im Ueberschuss zugesetztes Ammoniak Chromoxyd, während Chromsäure aufgelöst bleibt. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen ihn mit brauner Farbe auf. Kalihydrat theilt ihn in ungelöstes Chromoxyd und in aufgelöste Chromsäure, aber Ammoniak hat keine Wirkung darauf. Beim Trocknen in der Luft verliert er bedeutend an Gewicht. Nach Rammelsberg's Versuchen zu schliessen verliert er darauf beim Glühen in einer Retorte 20,5 Proc., welcher Verlust nur Wasser ist, und beim noch stärkeren Glühen im Platintiegel auch 5,43 Procent Sauerstoff, so dass 74,07 Proc. grünes Oxyd zurückbleiben, welches jedoch nicht untersucht worden zu sein scheint, ob es frei von Kali gewesen ist. Nach diesen Versuchen besteht er aus $\dddot{\overline{Cr}}{}^5\,\dddot{Cr}{}^2 + 9\dot{\overline{H}}$, was nach der Rechnung gibt: 19,70 Proc. Wasser, 74,46 Chromoxyd und 5,84 Proc. Sauerstoff. Um $\ddot{Cr} + \dot{\overline{H}}$ zu sein, müsste er enthalten: 17,55 Proc. Wasser, 74,65 Proc. Chromoxyd und 7,80 Proc. Sauerstoff. Vielleicht ist eine weniger leichte Untersuchung erforderlich, um zu entscheiden, ob er $\ddot{Cr}$ ist oder enthält.

Ueberchromsäure.

Barreswill [1]) gab vor einigen Jahren an, dass wenn man eine verdünnte Lösung von Chromsäure mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd vermischt, eine blaue Ueberchromsäure entstehe (beim Vermischen concentrirter Lösungen wird Sauerstoffgas entwickelt), welche sich durch Schütteln mit Aether aus der Flüssig-

1) L'Institut, Nro 664, p. 320.

keit ausziehen lässt, wobei sich der Aether blau färbt, aber worin sich die Säure bald in Chromsäure verwandelt. Nach dem verbrauchten Wasserstoffsuperoxyd bestimmte er die Zusammensetzung der Säure zu 2Cr + 7O. Sie konnte nicht mit anderen Basen als mit Chinin und mit Strychnin verbunden werden, womit sie in dem Aether schmutzig violette Niederschläge gab, welche getrocknet werden konnten und woraus Säuren, selbst nach dem Trocknen die Säure wieder blau abschieden.

Die leichteste Art zur Bereitung dieser blauen Säure gibt er jetzt so an: Man tropft eine verdünnte aber sehr saure Lösung von Bariumsuperoxyd in Salzsäure in eine, in der Kälte gesättigte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali in kleinen Portionen nach einander, bis diese blau geworden ist, wobei man ein stärkeres Schütteln vermeidet, worauf die blaue Säure sogleich mit Aether ausgezogen wird.

Uebervanadinsäure.

Denselben Versuch hat er mit zweifach-vanadinsaurem Ammoniumoxyd angestellt und er hat dabei eine blutrothe Flüssigkeit erhalten, worin sich die neue Säure besser erhält. Aber es ist nicht weiter angegeben, ob sich die Säure mit Aether ausziehen lässt und ob sie sich mit Basen vereinigt.

Atomgewicht des Urans.

Das Atomgewicht des Urans ist Gegenstand neuer Untersuchungen von Peligot [1]) gewesen. Es ist zu bedauern, dass diese Versuche dieselben Variationen in dem Resultate gegeben haben, wie alle früheren. Diese Analysen wurden mit oxalsaurem und mit essigsaurem Uranoxyd angestellt, in der Absicht, nach dem in diesen Salzen enthaltenen Kohlenstoff das Atomgewicht des Urans zu berechnen. Die Ver-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 152.

suche mit oxalsaurem Uranoxyd, welches völlig frei von anderen Basen war, gaben nach der ersten Krystallisation das Atomgewicht des Urans zu 715, nach einer Umkrystallisirung = 734, nach einer zweiten Umkrystallisirung = 745, nach noch einigen Umkrystallisirungen = 752 und bei anderen zwischen 749 und 751 variirend. Mit völligem Vertrauen in die Atomen-Multipla mit ganzen Zahlen vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs hat er danach das Atomgewicht des Urans zu 750 festgestellt, übereinstimmend mit seiner ersten Atomgewichts-Bestimmung.

Bei den Versuchen mit essigsaurem Uranoxyd, wobei er mit besonderer Sorgfalt das Gewicht des zurückbleibenden grünen Oxyds bestimmte und berechnete, wie viel es nach der gefundenen Atomzahl von dem Oxyd, $\dddot{U}$, geben würde, so wie auch, wie viel er bei der Analyse des Salzes an Kohlenstoff und Wasser hätte erhalten müssen, bekam er mit der Annahme von 2 Atomen Wasser 11,26 Proc. Kohlenstoff und 21,09 Proc. Wasser, woraus er schliesst, dass die Atomzahl 750 völlig bewiesen sei.

In dem von den Verbrennungsversuchen, welcher dem Resultat dieser Rechnung am nächsten kam, erhielt er 11,27 Procent Kohlenstoff und 21,6 Procent Wasser. Wird dieses nun berechnet nach C = 75,0 H = 12,5, so wie es Peligot für am richtigsten hält, und mit der Annahme, dass das Salz = $\dddot{U}\,C^4H^6O^3 + 2\dot{H}$ ist, so zeigt es sich, dass 11,27 Proc. Kohlenstoff 23,94875 Proc. Essigsäure entsprechen und dass das Salz bei der Verbrennungs-Analyse 21,18 Proc. Wasser hätte geben müssen, woraus dann folgt, dass es, da es 21, 6 Proc. gab, noch 0,46875 Proc. hygroscopisches Wasser enthalten haben musste. Der

Krystallwassergehalt = 2 Atome beträgt nach der Rechnung 8,4525 Proc.; daraus folgt für das Salz die folgende Zusammensetzung:

Essigsäure	23,94875
Krystallwasser	8,45250
Hygroscopisches Wasser	0,46875
Uranoxyd als Verlust .	67,13000
	100,00000

Aber 23,94875 : 67,1300 = $C^4H^6O^3$: 1786,96, welches das Gewicht von 1 Atom Uranoxyd ist. Zieht man davon 3 At. Sauerstoff ab, so bleibt für 2 At. Uran 1486,96 übrig und dies gibt 743,48 für das Atomgewicht des Urans, aber nicht 750, wie es Peligot berechnet.

Peligot bekam bei 2 Versuchen 11,30 Procent Kohlenstoff und 21,16 und 21,10 Proc. Wasser. Diese Resultate geben natürlicherweise das Atomgewicht noch niedriger. Bei einem vierten Versuch bekam er 11,1 Proc. Kohlenstoff und 21,2 Proc. Wasser; hier hat offenbar ein Verlust an Kohlenstoff stattgefunden. Peligot's Berechnung zu 750 gründet sich, wie bereits angeführt ist, darauf, dass er das zurückgebliebene grüne Oxyd-Oxydul wog, welches aber, wie alle früheren Versuche gezeigt haben, auf keinem so bestimmten Verbindungsgrade erhalten werden kann, um etwas daraus schliessen zu können, und danach bekam er durch Rechnung nach einer Mittelzahl von 7 Versuchen $\ddot{\text{U}}$ = 67,65 Proc., was nach Berechnung der vorhergehenden Versuche eine Gewichts-Vermehrung von 0,4712 hätte ausweisen sollen. Es zeigt sich daraus hinreichend, wie wenig es auch durch diese Versuche geglückt ist, das Atomgewicht des Urans sicher zu bestimmen, wenn auch die va-

rürenden Resultate derselben für diejenigen hinreichend überein zu stimmen scheinen, welche sich gewöhnt haben, mit den runden ungenauen Zahlen der Multipla vom Wasserstoff-Aequivalent zu rechnen.

Wahrscheinlich wird das Doppelsalz von Chlorkalium und Uranacichlorid, welches sowohl gut krystallisirt als auch wasserfrei erhalten werden kann, durch Fällung mit einer wohl titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zuletzt entscheiden, welches das Atomgewicht des Urans ist.

Titan. Verschiedene Verbindungen davon.

Ebelmen [1]) hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass wenn man trocknes und mit den Dämpfen von Titanchlorid gesättigtes Wasserstoffgas durch ein glühendes Glasrohr leitet, sich Salzsäure und Titansesquichlorür bilden, welches letztere sich in kälteren Theilen des Apparats in Gestalt von tief violetten Krystallschuppen condensirt. Dieser Körper, $\text{Ti}Cl^3$, ist flüchtig, zerfliesslich, und entwickelt Wärme beim Auflösen in Wasser, womit er eine rothviolette Lösung bildet. Er fällt Gold, Silber und Quecksilber metallisch, reducirt die Oxydsalze von Eisen und Kupfer zu Oxydulsalzen, und scheidet Schwefel aus flüssiger schwefliger Säure ab. Das indifferente Chromchlorid, $\text{Cr}Cl^3$, wird sogleich von einer Flüssigkeit aufgelöst, welche ein wenig von dem Titansesquichlorür aufgelöst enthält.

Das Sesquioxydul wird durch Alkali in Gestalt einer braunen, gelatinösen Masse abgeschieden, welche, wenn man sie mit luftfreiem Wasser auswäscht, auspresst und im luftleeren Raume trocknet, schwarz wird. In der Luft wird sie zuerst blau und darauf weiss, wobei aber die Feuchtigkeit der Luft zersetzt und

---

1) L'Institut, Nr. 652, S. 225.

Wasserstoffgas entwickelt wird, welches aufgesammelt so dem Sauerstoff entsprach, welchen $\dddot{\overline{\mathrm{Ti}}}$ aufnehmen muss, um sich in $2\ddot{\mathrm{Ti}}$ zu verwandeln, dass man sagen kann, es habe sich auf Kosten von Wasser und nicht auf Kosten der Luft oxydirt.

Schwefelalkalien fällen aus der Lösung des Sesquichlorürs ebenfalls einen braunen Körper, welcher in der Luft weiss wird, aber unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Wird das Sesquichlorür mit Schwefelsäure vermischt, so entwickelt sich Salzsäure, und man erhält schwefelsaures Titansesquioxydul, welches schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist.

Setzt man die Titansäure in einer sehr hohen Temperatur der Wirkung eines Stroms von Wasserstoffgas, welches gehörig getrocknet und wasserfrei ist, aus, so schwärzt sich die Säure und es wird Wasser gebildet, welches nahe einer Reduction zu $\dddot{\overline{\mathrm{Ti}}}$ entspricht. Dieses ist in diesem Zustande schwierig weiss zu brennen, und es wird nur von concentrirter Schwefelsäure angegriffen.

Bei der Hervorbringung des Titansesquichlorürs nach der angeführten Methode bekleidet sich die Innenseite des Glasrohrs mit einer äusserst dünnen Haut von Titan, welches mit einem blauen Lichte durchscheinend ist. Im zurückgeworfenen Lichte ist dagegen die Titanhaut messinggelb.

Ebelmen hat Schwefeltitan auf die Weise bereitet, dass er Schwefelwasserstoffgas, welches mit den Dämpfen von Titanchlorid gesättigt war, durch ein glühendes Rohr leitete. Das Glas überzog sich im Innern mit einer dicken Schicht von messinggelben Schuppen von Schwefeltitan, welche denen von

Mussivgold ganz ähnlich sind. Es ist völlig metallisch glänzend, verliert aber seinen Glanz in feuchter Luft, und stösst dabei den Geruch nach Schwefelwasserstoff aus.

Pelopium. Bei der Entdeckung des Niobiums in den Bayerschen Tantaliten (Jahresb. 1846, S. 158) fand H. Rose, dass seine Niobsäure, wenn man sie mit Kohlenpulver gemengt in einem Strom von Chlorgas glüht, ein gelbes und ein weisses Chlorid gibt, von denen er das erstere als der Gegenwart von Tantalum angehörig betrachtete, welches ebenfalls ein gelbes Chlorid gibt, und er suchte daher das weisse Chlorid völlig von jeder Spur von dem gelben zu befreien. Der in dem weissen Chlorid mit Chlor verbundene Körper war das neue elektronegative Metall Niobium.

Er fand schon damals, dass zwischen dem gelben Chlorid aus den Bayerschen Tantaliten und dem aus Tantalum gewisse Verschiedenheiten stattfanden, aber diese waren nicht hinreichend scharf um zu entscheiden, ob nicht das gelbe Chlorid Tantalchlorid sein könne, verunreinigt durch Niobchlorid. Unermüdlich in dem Bestreben diesen Gegenstand zu erforschen, fand er endlich [1]), dass das in Frage stehende Chlorid nicht Tantalchlorid ist, sondern dass es ein neues elektronegatives Metall enthält, welches er *Pelopium* nennt, von Pelops, Bruder der Niobe.

Das gelbe Pelopchlorid lässt sich von dem weissen Niobchlorid durch die grössere Flüchtigkeit des ersteren trennen, aber es ist schwierig, diese Trennung vollständig zu erreichen, besonders aus dem Grunde, weil das Pelopium grosse Neigung hat, ein Acichlorid

---

1) Poggend. Ann. LXIX, 122.

zu bilden, worauf die Säure weiss zurückbleibt und sich dem Niobchlorid einmengt. Dieses wird dem grösseren Theil nach dadurch vermieden, dass man bei der Bereitung der Chloride ein langes Stück in dem Rohre nur mit Kohle füllt, welche vor der Anwendung wohl ausgeglüht worden ist. Wenn dann das neu gebildete Chlorid mit überschüssigem Chlorgas durch diese glühende Kohlenmasse streicht, so wird das Acichlorid zersetzt, so dass man das Chlorid bekommt. Wenn sich dann das gelbe Chlorid sublimirt, so erhält man wenig oder nichts von diesem weissen Rückstande. Der Unterschied zwischen der Flüchtigkeit der Chloride von Niobium und Pelopium ist so gross, dass man das flüchtigere Pelopchlorid leicht ganz rein von Niobchlorid erhält, aber es ist schwieriger, aus dem Niobchlorid die letzte Spur von Pelopchlorid auszutreiben.

Das Pelopchlorid absorbirt trocknes Ammoniakgas, und wenn man es nach der Sättigung in einem Strom von trocknem Ammoniakgas erhitzt, so entwickelt sich Salzsäure, und das Pelopium bleibt reducirt zurück in Gestalt einer schwarzen Kruste, ganz ähnlich derjenigen, welche auf dieselbe Weise von Tantalum hervorgebracht wird.

Um die Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten zwischen diesen drei, einander so nahe verwandten Metallen, darzulegen, hat Rose ihre Verhältnisse zu den meisten gewöhnlicheren Reagentien mit einer aufklärenden Genauigkeit und Ausführlichkeit angeführt. Es würde hier zu weitläufig werden, ihm in allen diesen Einzelheiten zu folgen, so dass ich hier nur einige derselben anführen kann, welche ihre Verschiedenheiten darlegen.

Die Tantalsäure zeigt, wenn man sie in einem Strom

von trocknem Wasserstoffgas glüht, keine Spur von Reduction oder von gebildetem Wasser.

Die Pelopsäure dagegen wird schwarz und gibt Wasser.

Die Niobsäure schwärzt sich auf diese Weise noch stärker und gibt noch mehr Wasser.

Tantalchlorid und Niobchlorid verändern sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff, aber beim Erhitzen bilden sie mit diesem Salzsäuregas und Schwefelmetalle.

Pelopchlorid schwärzt sich in Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, sich allmälig in Salzsäure und Schwefelpelopium verwandelnd.

Schwefeltantal und Schwefelniobium werden in einer Atmosphäre von Chlorgas stark angegriffen, sie absorbiren das Chlorgas und verwandeln sich damit auch schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur in Chloride. Das Schwefelpelopium nimmt das Chlorgas nicht eher auf, wie lange man sie auch mit einander in Berührung lässt, als bis man es stark erhitzt.

Die Säuren dieser drei Metalle sind einander auch darin ganz ähnlich, dass sie, wenn man sie aus nicht schwefelsäurehaltigen Flüssigkeiten abscheidet, bei einer gewissen höheren Temperatur unter einem lebhaften Feuer-Phänomen in eine indifferente Modification übergehen. Sind sie aber aus einer Flüssigkeit abgeschieden, welche Schwefelsäure enthält, so findet dieses Phänomen bei allen dreien nicht statt.

Die Niobsäure ist von diesen die stärkste Säure und sie bildet mit Natron ein Salz, welches in grossen Krystallen erhalten werden kann. Mit den beiden anderen Säuren werden nicht so leicht bestimmte Verbindungen erhalten.

Behandelt man die Natronsalze dieser Säuren in

höherer Temperatur mit Wasserstoffsulfid, so bilden die von Niobium und Pelopium Natriumsulfhydrat und Schwefelmetalle, aber das Salz von Tantal verwandelt wohl das Alkali in Sulfhydrat, aber die Tantalsäure bleibt unverändert. — In Betreff der übrigen Vergleichungen muss ich auf die Abhandlung verweisen. Die angeführten reichen hin um darzulegen, dass Pelopium weder Tantalum noch Niobium ist.

Ilmenium. Hermann [1]) hat angegeben, dass auch er ein neues Metall in einem neuen Mineral gefunden habe, welches er *Yttroilmenit* nennt, nach der mineralogisch merkwürdigen Gebirgsgegend am Ilmensee. Ehe er zu dieser Entdeckung kommt, theilt er Monographien vom Titan, Tantalum und Niobium mit, grösstentheils nach eignen Versuchen. Darunter kommt, um eine kleine Probe zu geben, wie Hermann untersucht, was er beschreibt, folgende Stelle vor: „Man erhält krystallisirten niobsauren Baryt, wenn man Niobsäurehydrat in sehr concentrirter Salzsäure auflöst und in die erhitzte Lösung eine Lösung von Chlorbarium tropft, worauf beim Erkalten der niobsaure Baryt daraus in sternförmig gruppirten Blättern anschiesst.“ Wenn Hermann das Ungereimte bemerkt hätte, dass sich Barium durch die Kraft einer so schwachen Säure, wie die Niobsäure, auf Kosten von Wasser oxydiren sollte, um noch mehr Salzsäure hervorzubringen, womit die Lösung schon vorher überfüllt war, so würde er vielleicht versucht haben, Chlorbarium in heisser Salzsäure aufzulösen und zu beobachten, was dann beim Erkalten der Lösung stattfindet.

Das Mineral, welches Hermann Yttroilmenit nennt,

1) Journ. für pract. Chem. XXXVIII, 91.

hat nach ihm viel Aehnliches mit G. Rose's Uranotantal, bis zu dem Grade, dass die Berliner Mineralogen sie nicht zu unterscheiden vermögen. Beide enthalten auch, als characterisirend, Uran und eine tantalartige Säure, und diese Säure ist es, welche Hermann *Ilmensäure* nennt, von der er glaubt, dass sie darin mit Titansäure gemengt sei. H. Rose hat dagegen in dem Uranotantal Niobsäure gefunden, verunreinigt durch Wolframsäure, welche davon schwierig vollkommen abzuscheiden ist. Beim Durchlesen der unbedeutenden Angaben, welche Hermann über sein neues Metall mitgetheilt hat, stimmt alles so mit den drei vorhin angeführten Metallen der Tantalfamilie überein, dass man unmöglich einsehen kann, warum er nicht lieber annahm, hier ein Gemenge von allen dreien vor sich zu haben, als eine neue, welche keine davon ist. Dieser Neuling dürfte also bis auf Weiteres seinem Schichsale zu überlassen sein, ohne dass wir uns hier weiter damit befassen.

Elektropositive Metalle. Mangan. Ursache der rothen Farbe der Salze davon.

Bekanntlich haben die Mangansalze häufig eine rosenrothe Farbe, die wir gewöhnlich einer eigenthümlichen Modification des Manganoxyduls zuschreiben, besonders da dasselbe Salz oft farblos erhalten wird. Völcker [1]) hat davon die Ursache aufzufinden gesucht, und er glaubt sie darin gefunden zu haben, dass viele Braunsteinarten geringe Quantitäten Kobalt enthalten, welches sich einmengt und dem Mangansalze die Farbe der Kobaltsalze ertheile. Alle von ihm untersuchten rothen Mangansalze geben, wenn man ihre Lösung in Wasser tropfenweise mit Schwefelammonium versetzt, zuerst einen schwarzen Nie-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 27.

derschlag von Schwefelkobalt, welcher nachher, wenn mehr Schwefelammonium hinzukommt, heller wird und zuletzt die Farbe von Schwefelammonium bekommt. Wird die Flüssigkeit dann filtrirt und verdunstet, so erhält man ein farbloses Salz. Wenn einmal die Lösung eines Mangansalzes eine rothe Farbe durch eingemengtes Manganoxydsalz hat, so entdeckt man dieses leicht dadurch, dass einige Tropfen schwefliger Säure die Farbe sogleich zerstören, was nicht stattfindet, wenn die Farbe von Kobalt herrührt.

Im Vorbeigehen hat Völcker darauf aufmerksam gemacht, dass sich Manganchlorür in einer sehr hohen Temperatur zu farblosen, schwach glänzenden Blättern sublimiren lässt. Schwefelmangan.

Auch über das Schwefelmangan hat Völcker einige Angaben mitgetheilt [1]). Krystallisirtes Manganoxydhydrat behält, wenn man es in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, seine Form, und es verwandelt sich in Schwefelmangan, welches etwas dunkler schwarz ist, als die ursprünglichen Krystalle jedoch mit einem Stich ins Grüne. Das Pulver davon ist dunkelgrün. Das Schwefelmangan, bereitet sowohl auf trocknem als auf nassem Wege, reagirt auf geröthetes Lackmuspapier alkalisch.

In dem rothen, auf nassem Wege bereiteten Schwefelmangan, gefällt durch Wasserstoffsulfid aus essigsaurem Manganoxydul, worin man einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser angenommen hat, und welches nicht das Trocknen in höherer Temperatur verträgt, fand er einen Gehalt von 2,08—2,44 Proc. Wasser. Der Versuch geschah durch Vermischen mit trocknem kohlensaurem Bleioxyd, Erhitzen des

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 35.

Gemisches und Auffangen des Wassers in Chlorcalcium. Diese geringe Quantität kann schwerlich als etwas anderes als hygroscopisches Wasser angesehen werden, und die andere Farbe, welche das auf trocknem Wege bereitete Schwefelmangan zeigt, ist demnach wohl nur die Folge eines ungleichen Aggregatzustandes, besonders da die grüne Farbe ein Complement zu der rothen ist. Das rothe Schwefelmangan ist so leicht löslich in Wasser, dass eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Manganoxydul in Wasser nicht durch Ammoniumsulfhydrat gefällt wird.

Schwefelmangan-Kalium. Vermischt man 1 Theil Kienruss, 5 Theile reines schwefelsaures Manganoxydul und 15 Th. kohlensaures Kali, und wird das Gemenge zusammen geschmolzen, zuerst in gelinder Hitze und darauf bis zum völligen Fluss, so bildet sich eine Verbindung von Schwefelmangan mit Schwefelkalium, welche beim Erkalten der Masse in grossen Blättern krystallisirt, welche, nach der Auflösung des übrigen Salzes in luftfreiem Wasser, ungelöst zurückbleiben. Man erhält sie am besten, wenn man das Schwefelkalium zuerst mit Alkohol, darauf das schwefelsaure und kohlensaure Kali mit luftfreiem Wasser auszieht, den Rückstand mit Alkohol auswäscht und darauf mit Aether, und dann die Blätter im luftleeren Raume trocknet. Sie sind im Ansehen den Glimmerblättchen ähnlich und lassen sich in noch dünnere Blätter spalten, so dass diese mit rother Farbe durchsichtig werden. Die ganzen Blätter sind braunroth und gegen das Licht gehalten mit rother Farbe durchscheinend. Sie sind wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether und lassen sich in trockner Luft aufbewahren, aber in feuchter Luft werden sie oxydirt und schwarz. Von Säuren werden sie mit Entwickelung von Schwe-



felwasserstoffgas aufgelöst, und sie bestehen nach Völcker's Analyse aus $\acute{K} + 3\acute{M}n$.

Schwefelmangan-Natrium.

Die entsprechende Natrium-Verbindung wird auf dieselbe Weise erhalten, aber sie setzt sich in kleinen, hellrothen nadelförmigen Krystallen ab. Eigenschaften und Zusammensetzung sind im Uebrigen denen der vorhergehenden ähnlich. Aber versucht man, nachdem sie beim Abwaschen angefangen haben sich zu zersetzen, sie zu trocknen, so entzünden sie sich bei einem gewissen Grade des Austrocknens, und verbrennen dann wie ein Pyrophor.

Eisen. Passivität desselben.

Ueber die Passivität des Eisens hat Beetz [1]) die darüber angegebenen Thatsachen gesammelt und geprüft, wodurch er zu dem allgemeinen Schluss gekommen ist, dass der passive Zustand des Eisens durch einen dünnen Ueberzug von Oxyd bedingt wird, und dass er so lange fortdauert, als dieser vorhanden ist, aber aufhört, wenn dieser Ueberzug mechanisch, oder durch Auflösung oder Reduction entfernt wird. Die concentrirte Salpetersäure, welche frei von salpetriger Säure ist, macht das Eisen passiv, die salpetrige Säure hat daran keinen Theil, und die Passivität des Eisens kann unter gewissen Umständen dadurch ganz weggenommen werden, dass sich das Oxyd darin auflöst. Schwefelsäure macht, wenn geringe Quantitäten chromsauren, bromsauren oder jodsauren Kali's hinzugefügt werden, das Eisen passiv, gleichwie das Glühen in offener Luft und der Zustand als negativer Leiter in der hydroelektrischen Kette; aber kein anderer Umstand, als diese, die alle oxydirend sind, bringt den wirklichen passiven Zu-

1) Poggend. Ann. LXVII, 186, 365.

stand hervor. Im Uebrigen verweise ich auf die interessante Arbeit.

Amalgamirtes Eisen.

Münnich [1]) hat Eisenplatten auf folgende Weise amalgamirt: die Eisenplatte wird auf einem Tische befestigt, dann mit 7 Theilen Wasser verdünnte Schwefelsäure darauf gegossen und das Eisen in der Säure mit Sandstein oder Bimstein geschliffen, während man von Zeit zu Zeit einen Tropfen Quecksilber hinzufügt und das Schleifen fortsetzt. Man sieht dann bald, dass das Quecksilber irgendwo zu haften beginnt, und dieser erste amalgamirte Punkt ist bei der Operation am schwierigsten zu erreichen; aber hat er sich einmal gebildet, so braucht die Arbeit nur noch wenige Augenblicke fortgesetzt zu werden, bis die Eisenplatte spiegelblank geworden ist. Sie verliert das Quecksilber weder in Wasser noch in Säuren, aber in der Luft ist sie sehr leicht oxydirbar.

Bedient man sich zum Reiben des Eisens mit Schwefelsäure einer gewöhnlichen Kratzbürste, so geschieht die Amalgamation der Platte viel rascher, aber ist die Bürste von Messingdraht, so wird der Quecksilber-Ueberzug zinkhaltig. Auch wenn man mit Sandstein oder Bimstein schleift, so wird durch einen höchst geringen Zusatz von Zink die Amalgamation erleichtert. Münnich fand, dass ein mit reinem Quecksilber amalgamirtes Eisen, wenn man es als positives Metall in der hydroëlektrischen Kette anwendet, gegen Platin viel schwächer ist, als amalgamirtes Zink; dagegen ist es als negatives Element fast eben so kräftig wie platinirtes Silber.

---

1) Poggend. Ann. LXVII, 361.

Eisenoxyd-Oxydul.

Rammelsberg [1]) hat die schwarze Masse untersucht, welche nach der trocknen Destillation von oxalsaurem Eisenoxydul $\dot{Fe}\ddot{\bar{C}} + 2\dot{\bar{H}}$, zurückbleibt. Nach dem Glühen in einer Retorte beträgt sie 41,83 Proc. davon. Durch Verbrennen in Sauerstoffgas gab sie 44,31 Proc. und eine Spur Kohlensäure, entsprechend $\frac{8}{10}$ Proc. Kohlenstoff vom Gewicht desselben, so dass sie also von einem zufälligen geringen Gehalte an Kohle herrührt. Die Zusammensetzung des geglüheten Rückstandes war also = 75,06 Proc. Eisen und 24,94 Proc. Sauerstoff, entsprechend einer Verbindung von 4 Atomen Eisenoxydul und 1 Atom Eisenoxyd $= 4\dot{Fe} + \ddot{\bar{Fe}}$.

Eisenoxydhydrat.

Wittstein [2]) hat gefunden, dass Eisenoxydhydrat, wenn man es frisch aus einem Eisenoxydsalz mit Ammoniak gefällt hat, und welches dann $\ddot{\bar{Fe}}\dot{\bar{H}}^3$ ist, sich unter einem Mikroscope als amorphe Kugeln zeigt und sich leicht in Säuren auflöst. Bleibt es aber längere Zeit unter dem Wasser liegen, so geht es in dasselbe Hydrat über, welches gebildet wird, wenn das Eisen unmittelbar unter Wasser rostet, nämlich in $2\ddot{\bar{Fe}} + 3\dot{\bar{H}}$, und es zeigt sich dann in allen Theilen krystallinisch und mit dunkelgelber Farbe durchsichtig. Es ist weit schwieriger in Säuren auflöslich.

Schwefeleisen als Gegengift.

Mialhe hat auf nassem Wege bereitetes Schwefeleisen als Gegengift gegen metallische Gifte vorgeschlagen. Duflos [3]) hat gezeigt, dass dieses Gegengift wirksam ist, dass es aber nicht in allen Fällen wirkt, z. B. nicht gegen Quecksilbercyanid und gegen Cyanwasserstoffsäure. Er hat dafür ein Gemenge da-

1) Poggend. Ann. LXVIII, 276.
2) Buchn. Repert. 2 R. XLIII, 366.
3) Archiv d. Pharm. XLV, 176.

von mit Eisenoxydul und Talkerde vorgeschlagen, wodurch diese Cyanverbindungen zu unschädlichen eisenhaltigen Cyanüren reducirt werden. Seine Vorschrift besteht darin, dass man 3 Unzen Ammoniak von 0,97 specif. Gewicht mit Schwefelwasserstoff sättigt, dann mit 3 Pfund Wasser verdünnt und in einer gut verschlossenen Flasche mit 2½ Unze krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul vermischt. Man lässt den Niederschlag absetzen und wäscht ihn mit ausgekochtem Wasser durch Abgiessen. Andererseits löst man 2 Unzen schwefelsaures Eisenoxydul in 1 Pfund heissem Wasser, setzt 1 Unze mit Wasser angerührte Magnesia hinzu, schüttelt gut durch und lässt die Masse sich klären. Der Niederschlag wird darauf durch Abgiessen gewaschen, mit dem vorhergehenden Niederschlag wohl vermischt und zum Gebrauch in einem wohl verschlossenem Gefässe unter dem Namen ***Oxysulfuretum Ferri cum Magnesia*** aufbewahrt.

Künstlich krystallisirtes Zinnoxyd.

Törmer [2]) fand nach dem Umgiessen einer Glocke an einer Stelle im Boden des Ofens eine poröse Metallmasse, in deren Höhlungen farblose, sehr glänzende, kleine Krystalle sassen, welche quadratische Prismen mit vierseitiger von den Seiten ausgehender Zuspitzung und mit in der Richtung der Achse gestreiften Seiten waren. Diese Krystalle verhielten sich vor dem Löthrohre wie Zinnoxyd. Einige von ihnen waren rothgrau gefärbt und zeigten unter einem Mikroscope eingeschlossene schwarze Körner, welche vor dem Löthrohre eine Reaction auf Kupfer gaben.

Stickstoffhaltiges Bleioxyd.

Bley [2]) glühete eine grössere Masse von salpetersaurem Bleioxyd in einem Porcellantiegel, und

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 380.
2) Das. XXXIX, 23.

fand, dass es auf der unteren Seite, wo es den Tiegel berührt hatte, gelb geworden war, aber an der Oberfläche einen Fleck und in der Mitte der Masse einen Kern hatte, welche schmutzig gelbroth waren. Dieses Phänomen ist gewöhnlich. Wird der Versuch in einem Platintiegel über einer Spirituslampe angestellt und in einer gewissen, nicht gar zu hohen Temperatur fortgesetzt, bis man nicht die geringsten Spuren von salpetrigsauren Dämpfen mehr beobachtet, so erhält man die ganze Masse ziemlich roth, aber in stärkerer Hitze geht sie in Gelb über. Mitscherlich hat gezeigt, dass man das Bleioxyd in diesen Modificationen sowohl auf trocknem als auch auf nassem Wege erhält, ohne dass eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung stattfindet. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein. Als Bley das graurothe Bleyoxyd in verdünnter Salpetersäure auflöste, so entwickelte sich ziemlich viel Gas, welches in einem Glase über verdünnter Salpetersäure aufgesammelt wurde. Nach dem Vermischen mit Sauerstoffgas liess es sich nicht durch einen elektrischen Funken entzünden, und ein glimmender Span verlöchte darin, woraus er den Schluss zieht, dass es Stickgas war. Beim Auflösen der geglühten Masse blieb $\frac{1}{8}$ Proc., vom Gewicht des Bleioxyds, Bleisuperoxyd zurück. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung wurde das Bleioxyd durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen, wobei 93,6 Procent Bleioxyd erhalten wurden. Nach Abrechnung des Bleisuperoxyds als Mennige zieht er daraus den Schluss, dass er eine Verbindung von 94,66 Proc. Bleioxyd mit 5,34 Procent Stickstoff gehabt habe, was nahe $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}^2\mathrm{\bar{N}}$ entspricht. Dass eine solche Verbindung nicht angenommen werden kann, ist ziemlich klar. Der Gehalt an Gas scheint

für eine blosse Compression in den Poren des Oxyds zu gross zu sein, das Verhalten muss also gründlicher untersucht werden.

Kupfer. Producte beim Kupferschmelzen.

Genth [1]) hat die Producte des Kupferschmelz-Processes auf Kupferhütten, welche mit Kupferschieferezen unterhalten werden, ausführlichen und gründlichen chemischen Analysen unterworfen, welche von einer besonders grossen Wichtigkeit sind, aber deren Resultate zu sehr in das Bereich der Hüttenkunde fallen, um hier im Auszuge mitgetheilt werden zu können. Ich begnüge mich daher hier damit, diejenigen, welche sich mit diesem Theil der Hüttenkunde beschäftigen, auf diese ausführliche und wichtige Untersuchung aufmerksam zu machen, und ich will daraus nur seine Analysen des letzten Products, des Garkupfers anführen, worin er eine Vergleichung mit schwedischem und norwegischem Kupfer aufgenommen hat.

Bestandtheile.	Japan	Avestad	Gustavs- und Carlsberg.	Norwegisches Blockkupfer.	Dillenburg.	Stadt Berge
Kupfer . .	98,73	99,17	99,55	99,61	99,944	99,886
Silber . .	0,06	0,23	—	Spur	0,056	Spur
Blei . . .	0,74	0,47	0,19	Spur	—	—
Zinn . . .	—	—	—	0,27	—	—
Eisen. . .	0,07	0,05	0,15	0,62	Spur	0,055
Kobalt . .	0,14	—	—	—	—	—
Nickel . .	Spur	—	—	—	—	—
Mangan . .	—	0,05	—	Spur	—	—
Calcium . .	0,09	—	—	—	—	0,059
Kalium . .	0,17	—	—	—	—	—
Arsenik . .	Spur	—	—	—	—	—
Schwefel .	—	—	0,11	—	—	—
Unlösl. Rückstand	—	0,03	—	—	—	—

1) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 193.

Kupferoxysulfureta.

Bei Bereitung von schwefligsaurem Gas durch Auflösen von Kupfer in concentrirter Schwefelsäure bekommt man gewöhnlich, nachdem das ausgefällte wasserfreie Kupferoxydsalz in Wasser aufgelöst ist, einen unlöslichen schwarzen Körper, den man für Schwefelkupfer gehalten hat. Mauméné [1]) hat ihn in mehreren Stadien der Operation untersucht. Wird der braune Körper, welcher sich im Anfange der Operation bildet und die Säure durch ihre ganze Masse hindurch trübt, gesammelt, so ist er nach der Formel $\acute{\overline{\text{C}}}\text{u}$ zusammengesetzt, womit seine Analyse völlig übereinstimmt. Wenn die Operation dann bis zu $\frac{1}{5}$ vor sich gegangen ist, so hat er eine dunklere Farbe und seine Zusammensetzung ist $2\acute{\overline{\text{C}}}\text{u} + \dot{\text{C}}\text{u}$.

Wenn darauf die Operation bis zu $\frac{2}{5}$ fortgesetzt ist, so enthält die schwarze Masse weniger Kupfer, aber mehr Schwefel und Sauerstoff, entsprechend der Formel $2\acute{\text{C}}\text{u} + \dot{\text{C}}\text{u}$, d. h. der vorhergehende Niederschlag hat 2 At. Kupfer aus dem Sulfuretum verloren, so dass dieses dadurch von $\acute{\overline{\text{C}}}\text{u}$ in $\acute{\text{C}}\text{u}$ übergegangen ist.

Nach beendigter Operation, wenn die Säure kein Gas mehr entwickelt, ist der schwarze Körper $= \acute{\text{C}}\text{u} + \dot{\text{C}}\text{u}$. Seine Quantität beträgt bis zu 2 Proc. vom Gewicht des angewandten Kupfers.

Ein anderes Kupferoxysulfuret wird nach Versuchen von Pelouze [2]) hervorgebracht, wenn man ein Kupfersalz in kaustischem Ammoniak auflöst, die Lösung bis oder nahe bis zu + 75° erhitzt, und dann eine Lösung von Schwefelnatrium hinzutropft, gerade bis

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 311.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 394.

die blaue Farbe der Lösung verschwunden ist. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen, mit luftfreiem Wasser gewaschen, ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. Er ist schwarz und besteht aus $5\acute{C}u + \dot{C}u$. Behandelt man ihn zwischen + 95° und + 100° mit einer Lösung von einem Kupferoxydsalz in Ammoniak, so nimmt das Oxysulfuret daraus Kupfer auf, und es kann, wenn nicht der Kupfergehalt in der Lösung gar zu gross ist, ganz die Farbe wegnehmen. Wie die Zusammensetzung desselben dadurch verändert wird, scheint nicht untersucht zu sein. Aber die Flüssigkeit enthält nachher Oxydulsalz aufgelöst, und es scheint also Sauerstoff aufgenommen zu haben. Wird gewöhnliches $\acute{C}u$ mit schwachen Lösungen von Kupferoxydsalzen digerirt, so verlieren diese ebenfalls ihre Farbe, und das Schwefelkupfer verwandelt sich in das angeführte Oxysulfuret. In der Lösung eines Kupferoxydsalzes in Ammoniak geschieht dies noch rascher. Bei der chemischen Analyse werde ich der Anwendung erwähnen, welche Pelouze von dieser Erfahrung zu raschen und genauen Bestimmungen eines Kupfergehalts gemacht hat.

Wir haben hier also nicht weniger als vier Verbindungen von Kupferoxyd mit Schwefelkupfer kennen gelernt: $\dot{C}u + 2\acute{C}u$, $\dot{C}u + \acute{C}u$, $\dot{C}u + 2\acute{C}$ und $\dot{C}u + 5\acute{C}u$.

Quecksilber. Destillation desselben.

Millon [1]) hat angegeben, dass wenn man eine grössere Quantität Quecksilber destillirt und dabei die zuerst übergehenden $\frac{2}{100}$ abnimmt, die Destillation dann fortsetzt und wieder die zuletzt übergehenden

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 3.

$\frac{1}{100}$ besonders aufsammelt, und beide Portionen, aber jede für sich, von Neuem und unter ganz gleichen Umständen destillirt, so geht die erste Portion in viel kürzerer Zeit über als die letzte. Dass diess von einer Einmengung von fremden Metallen in der letzten Portion herrührt, hat er dadurch dargelegt, dass er reines Quecksilber mit $\frac{1}{10000}$ Blei versetzte und dann destillirte, wobei er fand, dass die Destillation bei gleicher Temperatur eine 15 bis 20 Mal längere Zeit erforderte, wie die von reinem Quecksilber. Zink hat denselben Einfluss, aber Iridium, Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Nickel, Cadmium und Arsenik verhindern nicht die raschere Destillation des Quecksilbers, und Platin beschleunigt sie.

Barreswil [1]) erklärt das angeführte Verhalten so, dass sich auf der Oberfläche des mit Zink oder Blei verunreinigten Metalls eine Haut von Oxyd bildet, welche die Verdunstung davon verhindert, gleichwie Wasser langsamer verdunstet, wenn die Oberfläche desselben im Kochgefässe mit einer dünnen Schicht von Oel bedeckt ist. Diese Erklärung ist bis zu einem gewissen Grade wahr, aber sie umfasst doch nicht die eigentliche Ursache, denn wenn sie darin bestände, wie Barreswil glaubt, so würden auch Cadmium und Zinn hinderlich wirken, weil sich wenigstens diese eben so leicht oxydiren, wie Blei. Die Ursache muss vielmehr in der ungleichen Cohäsion gesucht werden, welche das Quecksilber durch die Auflösung verschiedener Metalle bekommt, nach den Donny S. 6, angeführten Gründen, wodurch auch die Gegenwart eines Metalls, welches vom Quecksilber nicht aufgelöst wird, z. B. Platin, das Sieden

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 256.

des Quecksilbers, gleichwie das anderer flüssiger Körper beschleunigt.

Reinigung des Quecksilbers.

Millon reinigt das Quecksilber auf folgende Weise: Ein Kilogramm davon wird lange Zeit mit Salpetersäure, die mit ihrem doppelten Volum Wassers verdünnt worden ist, geschüttelt. Dabei werden ausser Quecksilber auch die Metalle aufgelöst, welche leichter oxydirbar sind. Die Lösung wird abgegossen und gewaschen. Das ungelöste Quecksilber wird darauf in reiner Salpetersäure in der Wärme aufgelöst, bis nur noch $\frac{1}{10}$ davon unaufgelöst ist. Dieses $\frac{1}{10}$ enthält die weniger leicht, als Quecksilber, oxydirbaren Metalle, womit das Quecksilber verunreinigt sein kann. Die Lösung wird abgegossen, bis zur Trockne verdunstet, und das trockne Salz erhitzt, bis es sich in Quecksilberoxyd verwandelt hat, was man dann in einer Retorte von Porcellan zur Reduction und Ueberdestillation des Quecksilbers erhitzt. Das Destillat enthält bekanntlich Sauerstoff und bedeckt sich bald nachher mit gelbem Oxyd. Man schüttelt es daher mit Schwefelsäure, welche das Oxyd auflöst, worauf man die Säure abgiesst, das Quecksilber mit Wasser abwäscht, bis alle Schwefelsäure entfernt ist, und im luftleeren Raume trocknet.

Wackenroder [1]) empfiehlt zur Reinigung des Quecksilbers von Zinn die Behandlung mit Salzsäure, die mit schwefliger Säure vermischt worden ist, in gelinder Wärme unter öfterem Umschütteln, so lange sich noch Schwefelwasserstoffgas dabei entwickelt, worauf man die Hitze ein Paar Stunden lang auf + 80° erhöht. Das Quecksilber wird darauf ausgewaschen.

---

1) Archiv d. Pharm. 48, S. 29.

Ulex[1]) reibt 2 Pfund Quecksilber 10 Minuten lang in einem Porcellanmörser mit 1 Loth Eisenchloridlösung von 1,48 specif. Gewicht und 1 Loth Wasser. Dann wird mehr Wasser hinzugefügt, das Aufgelöste abgegossen und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Bei gelindem Erwärmen sammelt sich das Quecksilber wieder an, unter Abscheidung einer grauen Masse, welche grösstentheils Quecksilberchlorür ist, und woraus sich durch Reiben noch ein wenig mehr Quecksilber abscheidet. Enthielt das Quecksilber mehr als 1 Proc. fremder Stoffe, so muss dieselbe Operation noch ein Mal wiederholt werden. Der enthaltene Calomel enthält ungefähr 4 Proc. von dem angewandten Quecksilber. Er ist unrein, aber er kann auf mehrfache Weise wieder gereinigt werden, besonders um daraus wieder hergestelltes Quecksilber zu gewinnen.

Millon[2]) hat eine auf eigene Versuche gegründete Monographie des Quecksilberoxyds und seiner Salze mitgetheilt, welche sehr viele, früher unbekannte oder nicht richtig gekannte Umstände aufklärt.

Bei seinen Analysen zeigte sich die beste Gewichts-Bestimmungs-Methode des Quecksilbers darin bestehend, dass man die trockne Verbindung entweder durch wasserfreie Kalkerde allein oder durch ein Gemenge von dieser mit Kupferdrehspänen zersetzt in einem ähnlichen Rohr, wie bei der Verbrennungs-Analyse angewandt wird. Das vordere Ende desselben ist ein wenig ausgezogen, nach unten gebogen und hier zu einer kleinen Vorlage aufgeblasen, welche das abdestillirende Quecksilber aufnimmt,

---

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 22.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 333.

und welche nach beendigter Operation von dem Rohre abgeschnitten und gewogen wird, zuerst mit dem Quecksilber und darauf ohne dasselbe. Uebergerissene Verunreinigung durch die in das Rohr gelegte Masse wird durch einen Pfropf von Asbest verhindert, den man ganz nahe vor die ausgezogene Stelle des Rohrs schiebt. Die Reduction geschieht in einem Strom von Wasserstoffgas, welches vorher durch ein mit Stücken von festem Kalihydrat gefülltes Rohr und darauf über glühende Kupferspäne geleitet worden ist, um alle fremden, das Gas begleitenden Körper davon aufnehmen zu lassen. Ohne diese Vorsichtsregel erhält sich das Quecksilber nach der Destillation nicht spiegelblank.

Er versuchte diese Methode zur Bestimmung des Atomgewichts vom Quecksilber anzuwenden, indem er gewogene Quantitäten Quecksilberchlorid reducirte. Das Resultat der Versuche stimmte im Ganzen mit dem von Erdmann und Marchand überein, aber es variirte noch mehr wie das von diesen, so dass es sich daraus zeigt, dass die Methode nicht die Zuverlässigkeit hat, wie die von den deutschen Chemikern angewandte. Er nimmt 1250 als Atomgewicht des Quecksilbers an, weil dies ein gerades Multiplum von dem des Wasserstoffs ist.

Quecksilberoxyd. Das auf nassem Wege bereitete gelbe Quecksilberoxyd, von dem Schaffner (Jahresb. 1846, S. 140) angegeben hat, dass es 20½ Procent Wasser enthalte, konnte er niemals wasserhaltig darstellen. Er liess es im Exsiccator austrocknen und es verlor dann bei + 150° nur noch eine Spur, nicht einmal 0,001 Wasser. Eine ähnliche Erfahrung hat auch Marchand [1]) gemacht.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 277.

Millon beschäftigte sich darauf mit den beiden isomerischen Modificationen des Quecksilberoxyds, der gelben und rothen. Er zeigt, wie die rothe Modification auch auf nassem Wege erhalten werden kann, wenn man essigsaures Quecksilberoxyd oder zweifach-basisches salpetersaures Quecksilberoxyd, $\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{H}g$, mit warmem oder mit kaltem Wasser auswäscht, oder wenn man ein Paar basische Chloride, $HgCl + 4\dot{H}g$ und $HgCl + 2\dot{H}g$, die bei den Salzen angeführt werden sollen, auf nassem Wege durch Alkali zersetzt. Die Zusammensetzung beider Modificationen ist völlig gleich.

Den bereits von Pelouze (Jahresb. 1844, S. 66) bemerkten Verschiedenheiten zwischen diesen beiden Modificationen fügt Millon noch folgende hinzu: die gelbe Modification verwandelt sich durch eine Lösung von Oxalsäure fast augenblicklich in farbloses oxalsaures Salz, besonders wenn sie noch vor dem Trocknen damit behandelt wird. Nach dem Trocknen geschieht dies langsamer. Die rothe Modification wird nicht einmal im Sieden von der Oxalsäure angegriffen. Eine Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol verwandelt die gelbe Modific. im Sieden in schwarzes basisches Chlorid, aber die rothe M. wird nicht davon angegriffen. Pelouze's Beobachtung, nach welcher die gelbe M. den Sauerstoff rascher und in einer niedrigeren Temperatur verlieren und sich reduciren sollte, wie die rothe, fand er, gleich wie schon früher Gay-Lussac, nicht bestätigt, und dies dürfte eine nothwendige Folge davon sein, dass die gelbe Modification in einer höheren Temperatur in die rothe übergeht, ehe sie reducirt wird. Millon hat im

Uebrigen mit keinem Wort die Idee von ungleichen isomerischen Modificationen berührt.

Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Millon fand, dass das auf nassem Wege bereitete, wohl ausgewaschene und noch feuchte Quecksilberoxyd, wenn man es mit starkem kaustischen Ammoniak übergiesst, sich sogleich damit vereinigt. Soll aber die Verbindung rein erhalten werden, so muss das Ammoniak frei von Kohlensäure und Salmiak sein. Das auf trocknem Wege bereitete Oxyd bedarf dazu einer mehrtägigen Einwirkung, ehe die Vereinigung stattgefunden hat, und ist es krystallisirt, so behält es dabei die Krystallform. Beide Producte sind gelb, aber das erstere ist heller als das letztere, und beide haben einerlei Zusammensetzung. Nach dem Waschen und Trocknen bleiben sie in der Luft unverändert. Die Verbindung besteht aus $NH^3 + 4\dot{Hg} + 2\dot{H}$. Sie verliert beim Erhitzen Wasser und wird $NH^3 + 4\dot{Hg}$; zwischen 100° u. 131° wird sie zu $NH^2Hg + 3\dot{Hg}$, oder einer Verbindung von 1 At. Quecksilberamid mit 3 At. Quecksilberoxyd, welche eine braune Farbe hat. Wahrscheinlich enthält diese Verbindung gleich von Anfang an Amid und 3, 2 und 1 Atom Wasser, weil sie alle mit Säuren einerlei amidhaltige Verbindung liefern, und mit den meisten Säuren auf 1 Atom Säure 3 Atome Quecksilberoxyd und 1 Atom Quecksilberamid. Millon betrachtet sie daher als eine gepaarte Basis. Beim raschen Erhitzen explodirt sie mit Heftigkeit.

***Silber.* Spratzen desselben.**

H. Rose [1]) hat einige Beobachtungen über das Spratzen des Silbers mitgetheilt. Schmilzt man Silber in einem Tiegel unter einer Decke von Salzen, welche keinen Sauerstoff entwickeln, so wird durch diese

---

1) Poggend. Ann. LXVIII, 283.

die Berührung mit der Luft verhindert, das Silber kann keinen Sauerstoff aufnehmen, und es erstarrt beim Erkalten mit glatter Oberfläche und ohne zu spratzen. Setzt man aber diesen Salzen während des Schmelzens Salpeter oder zweifach-chromsaures Kali hinzu, so findet man das Silber nach dem Erkalten gespratzt und in dem Salze darüber eine Luftblase. Chlorsaures Kali verliert bei dieser Temperatur seinen Sauerstoff zu rasch, als dass das Silber etwas davon aufnehmen kann, und daher kann man damit kein Spratzen hervorrufen.

Silber, geschmolzen mit Kochsalz.

Wird Silber mit Kochsalz geschmolzen, so löst sich Silber in diesem auf, gleichwie sich viele Metalle in Cyankalium auflösen; das Natrium oxydirt sich, indem ein Doppelsalz von Chlornatrium und Chlorsilber in der Masse gebildet wird, wodurch das Silber durch ein solches Schmelzen 1 bis 2 Proc. an Gewicht verlieren kann. Aber da das Natron das Chlorsilber zersetzen würde, so muss es auf irgend eine Weise angewandt werden. Löst man das chlorsilberhaltige Kochsalz in Wasser auf, so wird der grösste Theil von dem Doppelsalze zersetzt unter Abscheidung von Chlorsilber. Aber die Lösung ist nicht alkalisch. Rose stellte seine Versuche in einem Porcellantiegel mit Deckel an; es wurde viel und zuweilen fast alles Kochsalz verflüchtigt. Er hält es für wahrscheinlicher, dass sich das Natron mit dem Kochsalze verflüchtigt habe, als dass es mit der Kieselsäure und Thonerde des Tiegels in Verbindung getreten sei. Wir wissen nicht viel darüber, wie sich wasserfreies Natron in einer höheren Temperatur verhält, so dass ein solches Verflüchtigen wohl möglich sein kann. Aber da man irdene Gefässe mit Kochsalzdämpfen glasirt, so scheint es ziemlich wahrschein-

lich, dass sich die Masse des Tiegels mit dem Natron vereinigt, welches sich in dem flüssigen Salze bildet, besonders da man nicht einmal kohlensaures Natron in einem Porcellantiegel schwach glühen kann, ohne dass die innere Glasur angegriffen wird. Dem Kochsalz eingemengte Körper, welche im Schmelzen das Natrium in grösserer Menge oxydiren können, als damit in Berührung kommende Luft, tragen zur Vermehrung der Bildung von Chlorsilber und des Verlustes an metallischem Silber bei. Dagegen wird die Bildung davon verhindert, wenn man das Kochsalz vor dem Schmelzen mit einer gewissen Quantität kohlensaurem Natron vermischt.

Ist das Silber, welches mit Kochsalz geschmolzen wird, kupferhaltig, so bildet sich kein Doppelsalz vom Chlorsilber, aber anstatt dessen von Kupferchlorür. Auch dieses Doppelsalz wird durch Wasser zersetzt, indem sich ein weisses Pulver absetzt, welches in der Luft grün wird, und die Flüssigkeit wird nach dem Vermischen mit kaustischem Ammoniak bald blau.

Ruthenium.

Claus [1]) hat die Abhandlung über Ruthenium bekannt gemacht, woraus im vorigen Jahresberichte, S. 181, ein kurzer Auszug mitgetheilt wurde. Ich will aus dieser Abhandlung Verschiedenes nachtragen, was am angeführten Orte nicht bemerkt worden ist.

Ruthenchlorür und Ruthenoxydul.

Wird metallisches Ruthenium in einer, an einem Barometerrohr ausgeblasenen Kugel in einem Strom von Chlorgas lange Zeit erhitzt, so erhält man im Anfange einen gelblichen Rauch, wahrscheinlich von einem höheren Chlorid (oder von einem Rückhalt von Eisen?), aber das Ruthenium erleidet dabei keine sichtbare Veränderung. Späterhin sublimirt sich ein

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 234.

wenig Sesquichlorür, und nach 2 bis 3 Stunden hat sich das Ruthenium in eine schwarze, zum Theil krystallinische Masse von *Chlorür* verwandelt. Aber um es bis ins Innere mit Chlor verbunden zu erhalten, muss man es dann herausnehmen, zu Pulver zerreiben und von Neuem in dem Chlorgas glühen, um auch die Theile von dem Metall in Chlorür zu verwandeln, welche vorher eingeschlossen waren. Diese Verbindung ist Ru€l. Sie ist unlöslich in Säuren und wird nicht durch Einkochen mit Kalihydrat zersetzt. Die von dem Alkali durch Auslaugen befreiete Masse gibt an Salzsäure ein wenig Sesquioxydul, entstanden durch Oxydation während des Einkochens.

Man kann jedoch das Chlorür in Wasser aufgelöst erhalten, wenn man durch eine Lösung von Sesquichlorür lange Zeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, wodurch zuletzt eine azurblaue Lösung von Chlorür übrigbleibt, worauf der Schwefelwasserstoff nicht weiter mehr einwirkt. Sie ist dann eine Lösung von dem Chlorür in Salzsäure.

Das *Ruthenoxydul* wird erhalten, wenn man das auf trocknem Wege bereitete Chlorür mit ein wenig mehr kohlensaurem Kali oder Natron, als einem gleichen Atomgewicht entspricht, vermischt und in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas glüht. Nach dem Ausziehen des Salzes und Alkali's bleibt das Oxydul in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von Wasserstoffgas darüber weg, so erhitzt es sich, Wasser wird gebildet, und es bleiben 86,6 Proc. metallischen Rutheniums zurück. Das Oxydul ist also = $\dot{R}u$. Es ist in keiner Säure auflöslich.

Tropft man die blaue Chlorürlösung in eine Lösung von kaustischem Kali, so fällt das Oxydul wahr-

scheinlich in Gestalt von ***Hydrat*** nieder, aber es oxydirt sich dann eben so rasch, wie Eisenoxydulhydrat, so dass man nach dem Waschen und Trocknen nur das Hydrat von $\dddot{\overline{\text{Ru}}}$ erthält.

Sesquichlorür und Sesquioxydul. Wird das Oxyd, welches sich beim Zersetzen von ruthensaurem Kali mit Salpetersäure niederschlägt (Jahresb. 1847, S. 182) in Salzsäure aufgelöst und die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, so erhält man ***Ruthensesquichlorür***, welches in Wasser wieder auflöslich ist. Es ist $\overline{\text{Ru}}\,\overline{\text{Cl}}^3$.

Das ***Sesquioxydul*** wird erhalten, wenn man pulverisirtes Ruthenium in der Luft glüht; es nimmt dabei sehr rasch an Gewicht zu, bis sich $\text{Ru} + \dddot{\overline{\text{Ru}}}$ gebildet hat, wobei 100 Th. Metall 18 Th. an Gew. zugenommen haben; darauf geschieht die Oxydation viel langsamer, aber zuletzt wird die Masse schwarzblau, und dann ist sie in Sesquioxydul verwandelt, wobei ihr Gewicht zwischen 23 und 24 Theile zugenommen hat. Durch noch weiter fortgesetztes Glühen nimmt dieses allerdings noch an Gewicht zu, aber es lässt sich dadurch nicht in $\ddot{\text{Ru}}$ verwandeln. Das ***Sesquioxydulhydrat***, $\dddot{\overline{\text{Ru}}} + 3\dot{\text{H}}$, wird erhalten, wenn man die Lösung des Sesquichlorürs mit Alkali fällt. Es ist ein schwarzbraunes Pulver, welches nach dem Trocknen und Erhitzen bis zum Austreiben des Wassers mit Feuer-Phänomen verglimmt, gleichwie die Hydrate von Eisenoxyd, Chromoxyd u. s. w. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft wird es durch Wasserstoffgas reducirt, aber nicht vollständig. Ob die Reduction auf einem bestimmten Punkte stehen bleibt, scheint nicht untersucht zu sein. Beim Glühen wird es durch Wasserstoffgas vollständig reducirt. Das Hydrat löst sich in Säuren mit pomeranzengelber Farbe auf.

Das *Ruthenoxyd*, $\dot{R}u$, wird wasserfrei erhalten, wenn man Schwefelruthen in offener Luft glüht, bis alle Schwefelsäure ausgetrieben ist, worauf ein schwarzblaues, ins Grüne spielendes Pulver zurückbleibt. Sehr schön erhält man das Oxyd, wenn $\dot{R}u\dddot{S}^2$ geglüht wird, wobei das Oxyd zurückbleibt in Gestalt von kleinen, fast metallisch glänzenden Partikeln von einem grauen ins Grüne und Blaue spielenden Glanz. Das *Ruthenoxydhydrat* wird erhalten, wenn man Kalium-Ruthenchlorid, KCl + Ru€l², in Wasser auflöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss vermischt und verdunstet. Es enthält jedoch eine Verbindung mit Natron. Nach dem Waschen und Trocknen ist es schmutzig gelb, ähnlich unreinem Rhodiumoxyd. Beim Erhitzen verglimmt es explosionsähnlich, so dass Theile davon umher geworfen werden. Es löst sich mit gelber Farbe in Säuren auf, und die Lösung wird beim Verdunsten rosenroth. Ruthenoxyd.

Die *Ruthensäure* existirt nur in Verbindung mit Basen, und selbst mit diesen verbunden erhält sie sich nicht so leicht. Es ist nur das *Kalisalz* untersucht worden. Man erhält es, wenn das Metall mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali geglüht wird. Die Auflösung ist pomeranzengelb und schmeckt zusammenziehend, wie Gerbsäure. Sie verträgt nicht durch Verdunsten sehr concentrirt zu werden, sondern die Säure fängt dabei an zerstört zu werden. Organische Körper werden dadurch geschwärzt. Wird die Säure durch andere Säuren ausgefällt, so entwickelt sich Sauerstoffgas, und es schlägt sich ein Hydrat nieder, welches Claus zuerst für $\dot{R}u + 2\dot{H}$ ansah, welches aber, wie er nachher fand, mit Salzsäure Sesquichlo- Ruthensäure.

rür gibt, ohne Entwickelung von Chlor, und daher muss es Sesquioxydulhydrat sein.

Ruthensesquichlorür mit Reagentien.

Dem Verhalten des Sesquichlorürs gegen Reagentien hat Claus einen besonderen Abschnitt in seiner Abhandlung gewidmet.

Alkalien, sowohl kaustische als auch kohlensaure, fällen sogleich Sesquioxydulhydrat aus, aber sie fällen es nicht vollständig.

Boraxlösung nimmt zuerst die Farbe der Lösung weg, aber sie scheidet nachher Sesquioxydulhydrat ab.

Ameisensaures Natron und ***Oxalsäure*** machen die Lösung farblos ohne etwas auszufällen. (Aber was ist die farblose Verbindung?).

Kaliumeisencyanür nimmt zuerst die Farbe der Lösung weg, aber nachher färbt sich diese grün.

Quecksilbercyanid gibt einen blauen Niederschlag und die darüberstehende Flüssigkeit hat eine blaue Farbe.

Salpetersaures Silberoxyd gibt zuerst einen schwarzen Niederschlag, welcher bald nachher weiss wird, während die Flüssigkeit eine rosenrothe Farbe bekommt.

Chlorkalium und ***Chlornatrium*** bewirken in einer concentrirten Lösung die Abscheidung von Doppelsalzen.

Schweflige Säure nimmt der Lösung ihre Farbe erst nach längerer Einwirkung.

Wasserstoffsulfid fällt daraus $\overset{\prime\prime\prime}{\text{R}}$. ***Ammoniumsulfhydrat*** bewirkt dasselbe, aber ein Ueberschuss davon löst den Niederschlag nicht merklich auf.

Ich habe diese Verwandlungen angeführt, weil mehrere davon Verhältnisse ausweisen, welche noch nicht erforscht worden sind, z. B. die Wegnahme der Farbe ohne Fällung, und die Hervorbringung

der rothen Farbe, ohne eine höhere Oxydation oder eine Vereinigung mit mehr Chlor.

Die Angabe im vorigen Jahresberichte, S. 183, über die Schwierigkeit, das Ruthenium mit Schwefel zu vereinigen, scheint auf einem Missverständniss dessen zu beruhen, was der Verf. gemeint hat. Denn er führt hier an, dass es eben so viele Sulfurete gibt, als Oxyde.

Auf trocknem Wege ist es schwierig, Schwefelruthen zu bekommen, denn wenn man Ruthen und Schwefel in Kohlensäuregas erhitzt, so destillirt der Schwefel ab, ehe das Metall mehr als einige wenige Procente davon aufgenommen hat. Glühen in einem Strom von Wasserstoffsulfid scheint nicht untersucht worden zu sein.

Auf nassem Wege fällt Wasserstoffsulfid Schwefelruthen, aber immer gemengt mit freiem Schwefel, dadurch entstanden, dass das Wasserstoffsulfid einen Theil der Ruthenverbindung auf einen niedrigeren Verbindungsgrad zurückgeführt hat, ohne es zu Schwefelmetall zu reduciren, während ein anderer Theil mit Schwefel verbunden niederfiel. Das so bereitete Schwefelruthen oxydirt sich leicht beim Trocknen, und es geht dabei einem Theil nach in schwefelsaures Salz über. Eine so getrocknete Masse explodirt beim Erhitzen mit Feuer-Phänomen, so wie auch, wenn man rauchende Salpetersäure darauf tropft. Dagegen löst sie sich leicht in verdünnter Salpetersäure.

Claus führt an, dass wenn man Schwefelruthen mit Wasserstoffsulfid aus einer Lösung von dem Sesquichlorür fällt, den Niederschlag dann (im luftleeren Raume?) trocknet und darauf in Kohlensäuregas erhitzt, er mit einer Art von Explosion verglimmt,

wobei Wasser und Schwefel entwickelt werden, und dass dann $\overset{'''}{Ru}$ zurückbleibe.

Zur Erklärung des hier entwickelten freien Schwefels gibt er an, dass wenn man das Sesquichlorür einem Theil nach mit Wasserstoffsulfid ausfällt, der Niederschlag die Zusammensetzung von $\overset{'''}{Ru}$ habe, dass aber, wenn man das Gas mehrere Stunden lang durch die Flüssigkeit gehen lässt, der Niederschlag dann eine gelbbraune Farbe besitze und $\overset{''}{Ru}$ sei, was bei dem angeführten Versuche durch Verlust von $\frac{1}{4}$ Schwefel in $\overset{'''}{Ru}$ zersetzt werde. Dies Verhalten weist dann aus, dass $\frac{1}{8}$ von dem Sesquichlorür in der Auflösung zurückbleibt, aber verwandelt in blaues Chlorür.

Doppelchlorverbindungen. *Kalium-Ruthensesquichlorür*, $KCl + RuCl^5$, wird erhalten, wenn man beide Salze vermischt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet, wobei es in braunen Krystallen anschiesst. In diesem Zustande ist das Salz vollkommen unlöslich in 80procentigem Alkohol; aber dagegen wird es durch Alkohol nicht vollständig aus einer concentrirten Lösung in Wasser niedergeschlagen, und wenn es mit einem in Alkohol löslichen Doppelchlorid von einem anderen Metall gemengt ist, so löst es sich, selbst in trockner Form, um so viel mehr in Alkohol auf, je grösser die Einmengung von diesem Doppelchlorid ist. In einer Lösung von Salmiak ist dieses Doppelsalz wenig oder nicht löslich, und man kann damit einen Ueberschuss an Chlorkalium und darauf den Salmiak mit Alkohol auswaschen. Das krystallisirte Salz löst sich schwierig in kaltem Wasser, aber es schiesst doch erst aus einer concentrirten Lösung an.

Das *Natrium-Doppelsalz* bildet eine halb krystallinische, zerfliessliche, in Alkohol lösliche Masse,

von der es Claus unentschieden lässt, ob sie etwas anderes ist, als ein einfaches Gemenge von beiden Salzen.

Mit *Chlorbarium* wird ein ähnlicher zerfliesslicher Körper erhalten, woraus starker Alkohol das Sesquichlorür auszieht und Chlorbarium zurücklässt.

Das *Ammonium-Doppelsalz* ist dem Kaliumsalz ganz ähnlich.

Kalium-Ruthenchlorid, $K€l + Ru€l^2$, wird auf nassem Wege äusserst schwierig aus dem Sesquioxydule und Königswasser erhalten. Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wird der grössere Theil des Rutheniums mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Aber als diese Erfahrung gemacht wurde, war nur noch so wenig von dem Ruthen-Vorrath übrig geblieben, dass keine genauere Untersuchung des Verhaltens ausgeführt werden konnte.

Einmal wurde dieses Salz erhalten, als bei der Fällung des ruthensauren Kali's mit Salpetersäure zu viel Salpetersäure hinzugekommen war, welche das gefällte Oxyd mit brauner Farbe auflöste. Diese Auflösung gab nach dem Vermischen mit wenig Salzsäure und Verdunsten zuerst Salpeter und, wenn die rothe Mutterlauge weiter verdunstet wurde, so schoss daraus ein rothes Salz an, welches zuerst mit einer starken Salmiaklösung und darauf mit Alkohol ausgewaschen wurde. Die Krystalle waren äusserst klein, aber bei einer bedeutenden Vergrösserung von 300 facher Linear-Dimension zeigten sie sich als durchsichtige, rosenrothe Prismen mit zugespitzten Enden. Sie lösten sich leicht in Wasser mit rosenrother Farbe auf, waren unlöslich in Alkohol von 70 Procent, aber sie wurden durch Alkohol nur unvollständig aus ihrer Lösung in Wasser gefällt. Wasserstoff-

sulfid fällte wenig oder nichts, und die Flüssigkeit behielt ihre rothe Farbe. Alkali gab einen gelatinösen Niederschlag, welcher oben schon als Ruthenoxydhydrat angeführt worden ist. Aus dem mit Wasserstoffgas reducirten Salze wurde ein Metall erhalten, welches durch Glühen mit Kali und Salpeter ruthensaures Kali gab.

Es ist zu bedauern, dass dieses Salz nicht mit Wasserstoffgas reducirt wurde. Wenn die Zusammensetzung so beschaffen ist, wie sie Claus vermuthet, so ist es wenigstens eine ungewöhnliche Modification. Sowohl Iridium als auch Osmium geben ähnliche rothe Salze, deren Hervorbringung nicht immer glückt, wenn man will, die man aber zufälliger Weise bekommt. Es ist wichtig alles auszumitteln, was sie betrifft.

Ich glaube das hier in Frage stehende Doppelsalz, aber von ganz anderen Eigenschaften erhalten zu haben, als eine Portion eines von Claus erhaltenen Rutheniums genau mit Chlorkalium im Ueberschuss vermischt und im gelinden Glühen über einer Spirituslampe einem anhaltenden Strome von Chlorgas ausgesetzt wurde. Aus der schwarzen Masse löste Wasser Chlorkalium auf, welches mit kleinen Quantitäten Wasser nach einander ausgezogen wurde, bis die Lösung anfing sich zu färben, welche dann ebenfalls abgegossen wurde. Der Rückstand war dann ähnlich dem mit Iridium erhaltenen Doppelsalze, und er löste sich auch mit derselben Farbe auf, welche nicht von der einer daneben gestellten Probe von diesem Salze unterschieden werden konnte, so dass ich anfangs das Ruthensalz nur als damit identisch betrachten konnte. Aber nach einigen Stunden fing die Ruthenlösung an trübe zu werden, sie setzte Ruthensesqui-

oxydul ab und liess eine tief braune Lösung von dem Sesquioxydulsalze zurück, während die Iridiumlösung ganz unverändert blieb. Bei einem Versuche, das Ruthensalz in der Wärme völlig aufzulösen, wurde es zersetzt in Sesquichlorürsalz und in das Hydrat von Ruthensesquioxydul, was wohl hinreichend erklärt, weshalb es so schwierig ist, dieses Salz auf nassem Wege darzustellen.

Schwefelsaures Ruthenoxyd. Wird Ruthensesquisulfuret in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, so erhält man eine pomeranzengelbe Lösung, welche nach Claus $\dot{R}u\dddot{S}^2$ enthält, und welche beim Verdunsten einen braunen Syrup zurücklässt, der bis zur Trockne abgedunstet werden kann und dann eine amorphe gelbe Masse gibt, die sich zu Pulver zerreiben lässt, und in der Luft zu einem Syrup zerfliesst, welcher sauer und zusammenziehend schmeckt. Die Lösung davon in Wasser wird anfangs nicht durch Alkali gefällt, aber beim Verdunsten scheidet sich das gelbbraune gelatinöse Hydrat des Oxyds ab. Die Lösung von diesem Salze wird beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff nicht blau. — Es ist zu bedauern, dass die Ruthensalze von anderen Säuren nicht auch weiter verfolgt worden sind.

Iridium. Claus hat ferner Versuche angestellt, um Ruthenium und Iridium mit einander zu vergleichen. Er glaubt, dass die Verbindungen, welche früher von Iridium in Gestalt von Sesquichlorür und von Sesquioxydul beschrieben worden sind, ihre Haupt-Charaktere und besonders ihre Farbe von Ruthenium gehabt haben, und dass reines Kalium-Iridiumsesquichlorür nicht braun, sondern grün sei, so hellgrün, dass das Salz in Pulverform fast weiss ist. Iridium gibt keine andere braune Verbindungen, als die Chlo-

rid-Doppelsalze. Die von mir im Jahresberichte 1846, S. 298, angeführten Versuche haben nicht seine Ueberzeugung verändert. Er erkennt noch kein anderes Sesquichlorürsalz von Iridium als rein an, als das grünliche in der Augitform krystallisirende, welches aus 3 K€l + Jr€l³ (beschrieben im Jahresb. 1846, S. 297) besteht. Hiergegen kann jedoch die Einwendung gemacht werden, dass die Verbindungen der Sesquichlorüre mit Chlorkalium auch nach anderen Verhältnissen stattfinden können, und dass es keinesweges entschieden ist, dass alle einerlei Farbe haben sollten. Ich gab an, dass wenn man reines Kalium-Iridiumchlorid in vielem siedenden Wasser auflöst und in einem Kolben anhaltend kocht, ein schwarzes Iridiumoxyd niederfällt, während die Flüssigkeit eine immer tiefere braune Farbe bekommt. Wird sie dann von dem ausgefällten Oxyd abfiltrirt und verdunstet, so bleibt ein braunes Salz zurück, welches nicht regelmässig angeschossen erhalten wird. In Wasser ist es äusserst leicht löslich und Alkohol schlägt es daraus mit brauner Farbe nieder. Dieses Salz ist nicht mehr ein Chlorid-Doppelsalz, und Claus glaubt, dass die braune Farbe, welche es hat, von unzersetztem Chlorid herrührt. Dieses wird dadurch vermieden, dass man es noch länger kocht, so dass sich keine Spur von dem Chlorid-Doppelsalze aus der höchst concentrirten Lösung absetzt, welche beim freiwilligen Verdunsten zu einer braunen, verzweigt angeschossenen Masse eintrocknet. Es ist allerdings nicht das von Claus beschriebene Salz, indem es nicht 3 Atome Chlorkalium auf 1 Atom Sesquichlorür enthalten kann, sondern nur 1 oder höchstens 2. Es ist also ein anderes, wie das von Claus beschriebene krystallisirte, hellgrüne Salz, welches nicht voraussetzt, dass, weil

dieses in Pulverform eine hellgrüne Farbe hat, nicht auch andere Doppelverbindungen von dem Sesquichlorür braun gefärbt sein könnten.

Er gibt ferner an, dass wenn man reines Iridium im Silbertiegel mit einer hinreichenden Menge Salpeter zwei Stunden lang glüht, eine schwarzgrüne Masse erhalten wird, woraus Wasser einen Theil mit tief indigblauer Farbe auflöst, und einen andern Theil ungelöst zurücklässt, welcher nach gutem Auswaschen schwarzblau und krystallinisch ist. Er ist völlig neutral, geschmacklos und besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Irdium	61,79	2	60,058
Sauerstoff	14,99	6	14,624
Kali	11,89	1	14,352
Wasser	11,33	4	10,966.

Die Abweichung in dem Kaligehalte scheint von der Unmöglichkeit abzuhängen, die Verbindung völlig auszuwaschen, ohne dass das Wasser auch Kali wegnimmt. Bei allen Versuchen wurde jedoch gefunden, dass der Sauerstoff gerade dem Gehalt an Metall entsprach, nämlich Ir + 3O, was also ein vorher unbekannter höherer Oxydationsgrad ist, welcher Iridiumsäure genannt werden kann. Dieses blaue, in Wasser unauflösliche Salz löst sich in Salzsäure mit blauer Farbe auf, welche allmälig in Grün und zuletzt beim Erwärmen in Braun übergeht, worauf sich gewöhnliches Kalium-Iridiumchlorid absetzt. Dabei entwickelt sich Chlorgas.

Claus gibt an, dass wenn man Kalium-Iridiumsesquichlorür in Auflösung mit Kalihydrat vermischt, kein Niederschlag gebildet wird, dass die Flüssigkeit, wenn man sie in der Luft stehen lässt, Sauerstoff absorbirt und eine blaue Farbe bekommt, und dann

das blaue Hydrat des Iridiumoxyds $= \ddot{I}r + 2\bar{H}$ abscheidet, welches aber immer 3 bis 4 Proc. Kali enthält, was nicht ausgewaschen werden kann.

Das blaue Hydrat löst sich in Salzsäure mit blauer Farbe auf, welche allmälig grün und zuletzt braun wird. Man hat dann Iridiumchlorid, verunreinigt durch eine geringe Portion von dem Doppelsalz in der Lösung. Diese Aehnlichkeit in dem Farben-Verhältnisse mit dem, welches stattfindet, wenn man iridiumsaures Kali in Salzsäure auflöst, ist sonderbar und veranlasst Bedenken, wie es sich eigentlich mit der sogenannten Iridiumsäure verhalten möge. Es ist nicht gewöhnlich, dass zwei Oxydationsgrade so einerlei Farbennüancen hervorbringen können. Das blaue Hydrat verliert beim Erhitzen Wasser und verglimmt dann lebhaft, während es in die unlösliche Modification übergeht, wobei es 1 bis 1½ Proc. Sauerstoff verliert.

Wird das Sesquioxydul-Doppelsalz in der Wärme und ohne Luftzutritt mit Kalihydrat niedergeschlagen, so bekommt man ein Sesquioxydulhydrat gefällt, was sich aber beim Waschen in der Luft so rasch oxydirt, dass es sich zuletzt in blaues Oxydhydrat verwandelt. Dagegen kann man aus dem trocknen Sesquioxydul-Doppelsalz, wenn man es mit kohlensaurem Natron beim Abschluss der Luft glüht, und die Masse mit Wasser auslaugt, das Sesquioxydul bekommen, welches aber in Säuren unauflöslich ist.

Claus gibt ferner an, dass wenn man pulverisirtes Kalium-Iridiumchlorid mit einer nicht gar zu concentrirten Lauge von Kalihydrat reibt, und dazu einen weichen Körper anwendet, sich das Salz in ein hellgrünes krystallinisches Pulver verwandelt, dessen Krystallform sich unter starker Vergrösserung als die dem Kalium-Iridiumsesquichlorür angehörig zeigt. Die-

ses Salz wird in dieser Form nicht durch Kalihydrat zersetzt, aber es ist nach dem Abgiessen in Wasser löslich mit gewöhnlichen Eigenschaften. Vermischt man eine concentrirte Lösung von KCl + $IrCl^2$ mit kaustischem Kali, so schlägt sich zuerst ein wenig von dem Salze nieder, aber es löst sich dann wieder auf und die Lösung bekommt eine olivengrüne Farbe. Setzt man dann Alkohol hinzu, so fällt Kalium-Iridiumsesquichlorür, 3KCl + $IrCl^3$, in Gestalt eines grünweissen lockeren Pulvers nieder. Claus erklärt dies so, dass das Kali Chlor aus dem Chlorid aufnehme und damit chlorigsaures Kali bilde, dessen Vorhandensein er jedoch nur vermuthet, aber nicht dargelegt hat. Aber diese Verwandlung scheint noch mit einer anderen Schwierigkeit behaftet zu sein, an die Claus nicht gedacht zu haben scheint. Das zerstörte Salz besteht aus KCl + $IrCl^2$, das neu gebildete aus 3KCl + $IrCl^3$. Von 2 Atomen KCl + $IrCl^2$ und 1 Atom Kali kann 3KCl + $IrCl^3$ entstehen, aber woher das Chlor kommen soll, welches die chlorige Säure bildet, lässt sich nicht einsehen.

Claus glaubt, dass das Iridiumchlorür noch unbekannt sei, und dass das, was ich als Chlorür und Doppelsalze davon beschrieben habe, Sesquichlorür wäre. Ich will nicht die Möglichkeit in Abrede stellen, dass es sich so verhält, aber ich glaube, dass dieses, ehe man es annimmt, förmlich bewiesen werden muss, was noch nicht geschehen ist.

Osmium-Iridium. Leichte Zersetzung desselben.

Die chemische Operation der Zersetzung von Osmium-Iridium gehört, besonders wegen des schwierigen Zerreibens des Erzes, zu einer der schwierigsten. Fritzsche [1]) hat eine Methode erfunden, wo-

1) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 483.

durch sie zu einer der leichtesten wird. Ich will sie so beschreiben, wie sie Fritzsche die Güte gehabt hat mir in meinem Laboratorium zu zeigen. In einem eisernen Tiegel, dessen innerer Raum 8 bis 10 Mal grösser ist, als die Masse einnimmt, werden gleiche Theile (in diesem Falle 20 Grammen) festes Kalihydrat und chlorsaures Kali über einer Spirituslampe zusammen geschmolzen, und, wenn die Masse gehörig fliesst, so werden 6 Theile (hier 120 Grammen) Osmium-Iridium hinzugesetzt, so wie dieses ist ohne vorheriges Reiben zu Pulver. Die Masse beginnt dann augenblicklich sich zu zersetzen, es geht viel Sauerstoffgas weg, wodurch ein starkes Aufblähen entsteht, weshalb der grössere Raum in dem Tiegel erforderlich ist, und in wenigen Minuten ist die Operation beendigt. Die Masse ist dann fest und schwarz. Man bemerkt dabei nicht im Geringsten den beschwerlichen Geruch der Osmiumsäure. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser übergossen und gelinde erwärmt. Die Lösung wird, nachdem sich alles Salz aufgelöst hat, so trübe wie sie ist, in eine Flasche abgegossen, und darin verschlossen. Das Ungelöste wird dann noch ein Paar Mal mit wenigem warmem Wasser behandelt, und diese Lösungen der ersteren hinzugefügt.

Was dann zurückbleibt ist Iridiumoxyd und unzerstörtes Osmium-Iridium, welches sogleich durch Schlämmen abgeschieden wird, um das Letztere auf diese Weise weiter zu behandeln. Man wendet bei dieser Operation viele Male mehr Osmium-Iridium an, als oxydirt werden kann, weil sich vor beendigter Entwickelung des Sauerstoffgases um so mehr oxydirt, je grösser die Oberfläche ist, welche mit dem geschmolzenen Salze in Berührung kommt, und weil

der unzersetzte Theil mit unverändertem Ansehen wieder erhalten wird. Der eiserne Tiegel wird dabei nicht im Mindesten angegriffen.

Die abgegossene Lösung ist nach dem Klären, wobei sich daraus Iridiumoxyd, verunreinigt durch Osmiumoxyd, abgesetzt hat, schön pomeranzengelb, und sie enthält nun ruthensaures und osmiumsaures Kali. Durch genaue Sättigung mit reiner Salpetersäure schlägt sich die Ruthensäure als Ruthenoxyd nieder, und die davon abgeschiedene Lösung von osmiumsauren Kali wird dann zur Bereitung von Osmium-Präparaten angewandt.

Osmiumknallsäure.

Fritzsche und Struve haben eine neue gepaarte Säure vom Osmium entdeckt, welche knallende Salze gibt, und die sie *Osman-Osmiumsäure* nennen Sie besteht aus $\overline{\ddot{O}s} + Os\overline{N}$, d. h. aus 1 Atom Osmiumsäure und 1 Atom von einer Verbindung von 1 Atom Osmium und 1 Aequivalent Stickstoff. Werden die Salze dieser Säure bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so trennen sich Osmium und Stickstoff, wie dies mit Stickstoffmetallen gewöhnlich ist, mit einer mehr oder weniger gewaltsamen Explosion. Die Zusammensetzung dieser Säure gibt einen directen Beweis für die Zusammensetzung der gewöhnlichen Knallsäuren. Bei den Salzen komme ich auf diese Säure wieder zurück. Der Name *Osman* gründet sich darauf, dass wir mit der Endigung *an* verschiedene Verbindungen des Stickstoffs bezeichnen. Wenn dann diese Endigung im Allgemeinen eine Stickstoffverbindung ausdrücken soll, so bedeuten Osman, Mercuran und Argentan: Stickstoffosmium, Stickstoffquecksilber und Stickstoffsilber.

Platinsesquichlorür.

Claus [1]) hat untersucht, ob ein Platinsesquichlorür existirt oder nicht, und leitete zu diesem Endzweck schwefligsaures Gas in eine Lösung von Platinchlorid gerade bis zu dem Punkte, wo sie anfing mit Salmiak keinen Niederschlag mehr zu geben. Dann wurde sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium versetzt, wodurch ein gelatinöser, fleischrother Niederschlag entstand. Bleibt dieser sich selbst überlassen, so geht er allmälig in kleine Krystalle von Kaliumplatinchlorid über. Daraus schliesst er, gleichwie Magnus schon früher, dass dieses Sesquichlorür nicht existirt. Aber was war der gelatinöse Niederschlag? Darüber ist nicht ein Wort gesagt. Es ist jedoch klar, dass dieser gerade enthalten konnte, was er suchte, und dass es sich allmälig in Chlorid und in das Chlorür-Doppelsalz theilt, in Folge ihrer Neigung zu krystallisiren.

Gold. Vergoldung auf nassem Wege.

Barral [2]) hat eine interessante und wichtige Untersuchung über den chemischen Verlauf beim Vergolden auf nassem Wege ausgeführt. Sie würde mich jedoch zu weit in das Technische dieser Operationen führen, wenn ich darüber berichten wollte, daher kann ich nur auf die Abhandlung verweisen.

Salze. Constitution derselben.

E. Kopp [3]) hat seine Ansichten über die Constitution der Salze mitgetheilt. Er verwirft ganz die Ansicht, nach welcher man die Salze als aus einem Metall zusammengesetzt betrachtet, verbunden mit dem Radical der Säure und allem Sauerstoff. Die Ansicht, welche sie als aus einer Säure und einer Basis zusammengesetzt betrachtet, ist natürlicher, aber die

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 257.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 5.
3) Revue Scientif. et industr. par M. Quesneville, XXIV, 21.

richtigste scheint ihm darin zu bestehen, dass man das Salz als ein einziges Ganze betrachtet, worin weder Base noch Säure vorhanden ist. Diese ist gerade die Ansicht, welche ich in der fünften deutschen Auflage meines Lehrbuchs, Th. III, S. 15—17, aufgestellt habe. Darauf gestützt glaubt er, dass die Symbole für die Salze anders bezeichnet werden müssten, z. B. nicht $KO + SO^3$, sondern KO^4S.

Dies ist eine Frage, welche ganz und gar auf eines Jeden Meinung beruht. Unsere Symbole haben zum Zweck, die Natur der Körper auf eine leicht fassliche Weise zu versinnlichen, nicht um einen richtigen Begriff zu geben, wie die Atome in der Verbindung geordnet liegen, was wir wohl niemals sicher erfahren werden. Die Formel $KO + SO^3$ sagt, dass schwefelsaures Kali aus Kali und Schwefelsäure zusammengesetzt werden kann, und dass Kali und Schwefelsäure daraus erhalten werden können. Aber was sagt KO^4S? Durchaus nichts mehr als dass Kalium, Schwefel und Sauerstoff in der Verbindung enthalten sind. Wer bei diesen Fragen etwas weiter nachdenkt, sieht leicht ein, dass in dem neuen Körper, dem Salze, welches nun ein neutrales Ganzes für sich ist, die Zusammensetzung der Säure und der Base vor der Vereinigung, so wie auch die Anordnung der einfachen Atome in beiden erhalten worden sind, denn sonst wäre es unerklärlich, weshalb nicht essigsaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyloxyd absolut einerlei Körper wären.

Gestützt auf seine Phantasiegebilde von den Salzen kommt Kopp zu der Ansicht, dass, da das Wasser 2 Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff in Gasform, und das Kupferoxydul aus $2Cu + O$ besteht, alle Atomgewichte der elektropositiven Grund-

stoffe nur halb so gross genommen werden müssten, wie wir sie jetzt annehmen, und dass die Formel des schwefelsauren Kali's K^2O^4S geschrieben werden müsse. Aber um *gute* Theorien zu machen, ist etwas mehr erforderlich, als seinen Gedanken freies Spiel zu geben.

Löslichkeitsgrad verschiedener schwer löslicher Salze.

Fresenius[1] hat die höchst nützliche Arbeit vorgenommen, den Grad der Löslichkeit verschiedener schwer löslicher Körper zu bestimmen, welche wir bei Analysen mehr oder weniger zur Berechnung der Quantität einiger Bestandtheile anwenden. Die Versuche geschahen theils mit Wasser und theils mit Alkohol.

In Wasser.

a) *Löslichkeit in Wasser.*

Kohlensaurer Baryt bedarf 14137 Theile kalten und 15421 Theile siedenden Wassers. Diese Lösungen werden durch Schwefelsäure sogleich gefällt. Aber wenn kohlensaurer Baryt aus einer Lösung von Chlorbarium mit einem Gemische von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen wird, so bleibt auf 141000 Th. von der Flüssigkeit nur 1 Th. kohlensaurer Baryt aufgelöst.

Kieselfluorbarium löst sich in 3802 Theilen kalten und in 3392 Th. siedenden Wassers. Von kaltem Wasser, welches wenig Salzsäure enthält, bedarf es 733 Th., aber von demselben sauren Wasser im Sieden 640 Th. Aber die Lösung geschieht durch Zersetzung und wird also nach ungleichem Zusatz von Säure verschieden.

Schwefelsaure Strontianerde löst sich in 6896 Th. kalten und 9368 Th. siedenden Wassers. Von einer Flüssigkeit, welche ein Gemenge von freier

---

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LIX, 117.

Schwefelsäure und Salzsäure enthält, bedarf sie 11000 bis 12800 Theile, um aufgelöst zu bleiben.

Kohlensaure Strontianerde braucht 18045 Th. kaltes Wasser, um sich aufgelöst zu erhalten, und wenn das Wasser ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak ist, so bedarf sie nur 56545 Theile davon.

Kohlensaure Kalkerde bedarf 10600 Th. kaltes und 8834 Th. siedendes Wasser, um aufgelöst zu werden. Enthält die Flüssigkeit kaustisches und kohlensaures Ammoniak, so sind 65246 Th. davon erforderlich, um aufgelöst zu bleiben.

Talkerde bedarf nach einer Mittelzahl von 3 Versuchen 55368 Theile kaltes oder siedendes Wasser. Die Lösung reagirt, ungeachtet ihres geringen Gehalts, schwach aber deutlich alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier.

Hierbei ist jedoch die Anmerkung zu machen, dass die Talkerde zwei isomerische Modificationen hat. In der einen vereinigt sie sich mit Wasser zu Hydrat, und in der anderen hat sie dieses Vermögen verloren. Wir fragen dann: 1) wie gross ist ihre Löslichkeit in diesem Zustande?, und 2) kann die hier beobachtete Löslichkeit der letzteren Modification noch durch ein anhaltendes Weissglühen, wodurch sie in denselben Zustand wie im Periklas kommt, weiter vermindert werden?

Kohlensaures Bleioxyd braucht 50551 Theile kaltes Wasser zu seiner Auflösung, aber wenn es aus einer Lösung von Bleizucker durch ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak gefällt wird, so behalten 23450 Th. von der Flüssigkeit 1 Th. kohlensaures Bleioxyd aufgelöst. Ungefähr dasselbe scheint bei der Fällung aus salpetersaurem Bleioxyd

der Fall zu sein, so wie auch bei der Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit oxalsaurem Ammoniak.

Schwefelsaures Bleioxyd löst sich in 22816 Th. kalten Wassers, aber in 36504 Th., wenn es freie Schwefelsäure enthält. Gleichzeitige Gegenwart von schwefelsaurem Ammoniak in der Flüssigkeit scheint alle Löslichkeit zu verhindern.

Basisches kohlensaures Zinkoxyd braucht 44642 Th. kaltes Wasser.

In Alkohol.

b) *In Alkohol.*

Wasserfreies *Chlorbarium* braucht von kaltem, 99,3 procentigem Alkohol 8108, aber in der Siedhitze nur 4857 Theile. Aus der siedend filtrirten Lösung scheidet sich ein wenig Chlorbarium ab, und nach dem Erkalten enthalten 6885 Th. Alkohol noch 1 Th. Salz.

Chlorstrontium bedarf von demselben Alkohol in der Kälte nicht mehr als 114,6 Th., und nach dem Kochen und Erkalten 111,6 Th. Nach einem $\frac{1}{4}$ stündigen Sieden enthielt die Lösung weniger Salz, nämlich 1 Th. davon auf 262 Th. Alkohol.

Chlorplatinkalium löst sich in 12083 Theilen kalten $97\frac{1}{2}$ procentigem, 3775 Theilen 76 procentigem und 1053 Th. 55 procentigem Alkohol. Von dem 76 procentigem Alkohol lösen, wenn er freie Salzsäure enthält, 1835 Theile 1 Th. von dem Salze auf.

Ammoniumplatinchlorid löst sich in der Kälte in 26535 Theile $97\frac{1}{2}$ procentigem, 1406 Th. 76 procentigem und in 665 Th. 55 procentigem Alkohol auf. Von 76 procentigem Alkohol lösen, wenn er freie Salzsäure enthält, 672 Theile 1 Th. von dem Salze auf.

Wassergehalt verschiedener schwefelsaurer Salze.

Pierre [1]) hat eine Untersuchung über den Was-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 239.

sergehalt verschiedener schwefelsaurer Salze von Basen, welche mit schwefelsaurer Talkerde isomorphe Salze geben, ausgeführt. Graham hatte angegeben, dass in den einfachen schwefelsauren Salzen von diesen Salzen 1 Atom Wasser immer mit einer grösseren Kraft zurückgehalten werde, wie die übrigen, welche bei + 100° weggehen, während wenn sich das einfache Salz z. B. mit schwefelsaurem Kali zu einem Doppelsalz vereinigt und dieses krystallisirte Doppelsalz einer Temperatur von + 100° ausgesetzt wird, alles Wasser weggehe, ohne dass das letzte Atom davon stärker als die übrigen zurückgehalten werde. Dieses Verhalten scheint mit den übrigen Verbindungsgesetzen wohl übereinzustimmen, so dass es aller Wahrscheinlichkeit nach richtig zu sein scheint, wenn auch daraus nicht folgt, was Graham daraus schliessen zu müssen geglaubt hat, nämlich dass das letzte Atom Wasser in dem einfachen Salze als eine Basis betrachtet werden müsse, was wohl eben so wenig Grund für sich hat, als das schwefelsaure Kali in dem Doppelsalze als eine solche zu betrachten. Pierre hat das wahrscheinlich nicht Richtige in diesem Schluss dadurch hinwegräumen wollen, dass er die Richtigkeit des Factums zu widerlegen suchte. Er setzte daher diese einfachen schwefelsauren Salze mit Krystallwasser in einem Strom von trockner Luft einer Temperatur von + 110° aus, und fand, dass wenn man diesen Luftstrom 7 bis 8 Stunden lang fortdauern lässt, alles Wasser weggeht und das Salz wasserfrei wird. Auch dieses Factum kann richtig sein, ohne dass es beweist, was es beweisen soll, nämlich dass das letzte Wasseratom mit einer grösseren Kraft als die übrigen zurückgehalten werde. Denn wenn von 7 Atomen Krystallwasser 2 bei +

50° weggehen, darauf 4 bei + 100° und das 7te erst langsam bei + 110°, so beweist dies klar, dass die verschiedenen Wasseratome mit einer ungleichen Vereinigungskraft gehalten werden, und dass es zum Beweise dieser ungleichen Kraft ganz gleichgültig sein kann, ob das letzte Atom in 6 bis 8 Stunden bei + 110° oder sogleich bei + 150° oder + 200° ausgetrieben werden kann.

In Betreff des Wassergehalts der einfachen schwefelsauren Salze glaubt er ein abweichendes Resultat für schwefelsaures Nickeloxyd erhalten zu haben, nämlich 6 Atome, anstatt 7, welche Mitscherlich angegeben hat. Aber er hat nichts davon gewusst, dass das von ihm untersuchte octaëdrische Salz vorher bekannt, und der Wassergehalt darin zu 6 Atomen bestimmt war.

Aus Mitscherlich's und mehrerer Anderer Versuchen ist es bekannt, dass die Doppelsalze dieser schwefelsauren Basen mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd im Allgemeinen unter sich isomorph sind, und dass sie 6 Atome Krystallwasser enthalten.

Bei seinen Versuchen hat er Abweichungen gefunden, z. B. $\dot{K}\dddot{S} + \dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{H}$. Man kann nicht den Verdacht schöpfen, dass seine analytischen Resultate einen so grossen Fehler einschliessen sollten, wie 4 Proc. Wasser zu viel. Aber war das Salz, welches er analysirte, mit dem Salze isomorph, worin man gewöhnlich 6 Atome Wasser gefunden hat? Diesem Umstande hat er keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet, und hat die Isomorphie stattgefunden, so ist seine Angabe unrichtig. Dasselbe gilt von den übrigen Doppelsalzen, worin er andere Wassergehalte wie seine Vorgänger gefunden hat.

Ausserdem hat er als Doppelsalze mehrere isomorphe Zusammenkrystallirungen dieser schwefelsauren Basen unter sich beschrieben, wobei natürlicher Weise diese Salze mit dem Wassergehalte angeschossen waren, welches jedes besondere Salz unter denselben Umständen für sich aufnimmt.

Graham [1]) hat den von Pierre hingeworfenen Handschuh aufgenommen und mit Gegen-Versuchen beantwortet. Was die Angabe betrifft, dass das letzte Wasseratom in den einfachen schwefelsauren Salzen, welche zu der jetzt angeführten Art gehören, nicht mit einer grösseren Kraft, als die übrigen zurückgehalten werden soll, so hat er durch neue Versuche dargelegt, dass $\dot{\text{Zn}}\dddot{\text{S}} + 7\dot{\text{H}}$ bei $+ 100^0$ in $\dot{\text{Zn}}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{H}}$ verwandelt wird, und dass es, wie lange man es auch in dieser Temperatur erhält, kein Wasser mehr verliert.

Unter den Doppelsalzen, in welchen Pierre einen abweichenden Wassergehalt gefunden hatte, befand sich $\dot{\text{K}}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{Cu}}\dddot{\text{S}}$, welches 7 Atome Wasser, aber nicht 6 Atome aufnehmen sollte. Bei 3 Analysen, welche auf Graham's Veranlassung von Fownes mit diesem Salze angestellt wurden, bekam derselbe 24 bis 25,2 Procent Wasser, bei einer 24,4. Nach der Berechnung würde das Salz, wenn es 6 Atome Wasser aufnimmt, 24,4 Procent davon enthalten, dagegen nach Pierre's Formel 27,40 Proc.

Ich führte im Jahresberichte 1847, S. 205, einige von Rammelsberg privatim mitgetheilte Berichtigungen zu den Angaben über schwefligsaure Salze mit, welche nach Muspratt im Jahresb. 1846, S. 216, aufgenommen worden sind. Rammelsberg [2]) hat

Schwefligsaure Salze.

1) Phil. Magaz. XXVIII, 289.
2) Poggend. Ann. LXVII, 245. 391.

nachher eine ausführlichere Arbeit über diese Salze mitgetheilt, woraus ich hier das Folgende hinzufügen will.

Schwefligsaures Kali konnte im neutralen Zustande nicht krystallisirt erhalten werden. Eine gesättigte Lösung wurde beim Erhitzen trübe, aber beim Erkalten wieder klar.

Schwefligsaures Natron krystallisirt leicht. Es ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem, aber unlöslich in Alkohol, und es wird bei + 150° wasserfrei. Rammelsberg fand darin nicht mehr als 7 Atome oder 49,85 Proc. Krystallwasser. Muspratt hatte 10 Atome oder 58,69 Proc. Wasser darin gefunden. In dem *zweifach-schwefligsauren Natron* fand Rammelsberg 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz, was 4,5 Proc. entspricht, Muspratt fand doppelt so viel.

Schwefligsaure Kalkerde enthält, wie Muspratt gefunden hat, 2 Atome Krystallwasser, aber das Salz, welches aus einer Lösung in schwefliger Säure beim Verdunsten über Schwefelsäure anschiesst, ist $2\dot{C}a\ddot{S} + \dot{H}$, und enthält nur 6,95 Procent Wasser. Muspratt gibt dafür 23 Procent an = $\dot{C}a\ddot{S} + 2\dot{H}$.

Schwefligsaure Talkerde schiesst in kleinen Krystallen an, welche dem rhomboëdrischen System angehören und sich in 20 Theilen Wasser auflösen. Es hält das Wasser sehr hartnäckig zurück, so dass das letzte davon erst bei + 200° weggeht, wobei sich das Salz zugleich unter Abgabe von Schwefel in schwefelsaures Salz verwandelt. Rammelsberg fand darin 6 Atome oder 50,58 Proc. Wasser. Muspratt gibt nur 3 Atome an.

Aus einer gemengten Auflösung von schweflig-

saurem Ammoniumoxyd und schwefligsaurer Talkerde schoss zuerst das letztere Salz allein an und darauf ein leichtes lösliches Doppelsalz in weniger regelmässigen Krystallen, welches aus $\dot{A}m\ddot{S} + 3\dot{M}g\ddot{S} + 5\dot{H}$ bestand.

Schwefligsaures Kali gibt mit *schwefelsaurem Nickeloxyd* einen schleimigen Niederschlag, welcher ein Doppelsalz von Nickeloxyd mit beiden Säuren ist, worin das schwefligsaure Salz einen Ueberschuss an Oxyd enthält.

Schwefligsaures Kobaltoxyd gibt mit kaustischem Ammoniak eine blaue Lösung, woraus Alkohol ein gelbes krystallinisches Pulver niederschlägt, welches schweflige Säure, Ammoniak und $\dddot{\overline{Co}}$ enthält. Das Kobaltsalz gibt mit schwefelsaurem Kobaltoxyd einen rothen Niederschlag, welcher ein basisches Doppelsalz von beiden Säuren ist, gleichwie das Nickelsalz.

Schwefligsaures Kupferoxyd-Oxydul löst sich in schwefligsaurem Kali ohne Farbe auf, und man kann dann aus der Lösung ein unregelmässig angeschossenes Salz erhalten, welches in der Luft leicht zerstört wird, und nach Rammelsberg aus $\dot{\overline{Cu}}\ddot{S} + 8\dot{K}\ddot{S} + 16\dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Wird auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd mit Wasser übergossen und schwefligsaures Gas hineingeleitet, so erhält man eine farblose Verbindung, welche ein saures Oxydulsalz ist, die aber ohne Veränderung schwierig trocken erhalten werden kann. Sie wird graubraun, riecht nach schwefliger Säure und verwandelt sich bald in schwefelsaures Salz. Nach Rammelsberg's Versuchen enthält es keine Schwefelsäure. Der Ueberschuss an Säure ist nicht

immer gleich, aber er geht niemals bis zum zweifach-schwefligsaurem Salz.

Unterphosphorigsaure Salze.

Wurtz[1]) hat verschiedene unterphosphorigsaure Salze beschrieben und in der Absicht analysirt zu beweisen, dass in einem jeden neutralen unterphosphorigsauren Salze, $\dot{R}\dot{P}$, 2 Atome Wasser enthalten seien, welche nicht in einer Temperatur daraus entfernt werden könnten, die nicht + 200° übersteige, wo sich dann aber Phosphorwasserstoffgas entwickele, und das Salz in ein phosphorsaures verwandelt werde. Die 4 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff, welche demnach in den, bei hoher Temperatur getrockneten Salzen enthalten sind, befinden sich, seiner Ansicht nach, nicht als Wasser darin, sondern sie müssen Bestandtheile der Säure sein, worin er sich dann ein aus PH^2 zusammengesetztes Radical vorstellt, so dass sie der Formel $PH^2 + 3O$ entspricht. Diese Ansicht hat er schon früher aufgestellt (Jahresb. 1845, S. 41), und die Einwürfe, welche ich (das. S. 42) dagegen gemacht habe, betrachtet er keineswegs als bewiesen, weil das Wasseratom, welches z. B. von phosphorsaurem Natron über + 200° zurückgehalten wird, basisches Wasser ist, welches durch einen Zusatz von 1 Atom Basis ausgetrieben werden kann, was aber bei den unterphosphorigsauren Salzen nicht der Fall sein soll, worüber jedoch keine Versuche mit solchen Basen, welche am gewöhnlichsten basische Salze geben, angeführt worden sind, so dass, wenn auch die Verbindung $\dot{P}$ in Zukunft wasserfrei hervorgebracht werden sollte, sie doch nicht als unterphosphorige Säure anzusehen wäre. So ist der Gang seines Beweises für seine exceptionelle Ansicht.

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 49.

Ein jeder, welcher die chemischen Verbindungs-Verhältnisse in ihrem Zusammenhange unter einander zu überlegen gewohnt ist, sieht leicht ein, welchen Werth die neue Theorie besitzt.

Wir haben schon früher eine ausführliche Untersuchung über die unterphosphorigsauren Salze von Rose[1]) erhalten (Jahresb. 1830, S. 138).

Wurtz bereitet sie auf die Weise, dass er Schwefelbarium in Wasser mit Phosphor kocht, bis das erstere zersetzt worden ist. Sollte ein wenig davon übrig bleiben, so kann man es leicht mit kohlensaurem Bleioxyd wegnehmen. Bleibt aber mehr übrig, so wird es durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, und ein Ueberschuss von dieser Säure wird dann durch kohlensauren Baryt entfernt. Die Barytsalzlösung wird darauf mit dem schwefelsauren Salze von der Base vermischt, mit welcher die unterphosphorige Säure verbunden werden soll, bis die Baryterde genau ausgefällt worden ist.

Das *Kalisalz* $\dot{K}\dot{P}\dot{H}^2$, schiesst nach dem Einkochen und Wiederauflösen bis zur Sättigung in siedendem Alkohol in sechsseitigen Tafeln an. Das Salz ist zerfliesslich, leicht löslich in schwachem Alkohol, wenig löslich in wasserfreiem Alkohol und unlöslich in Aether. Es gibt bei + 100° kein Wasser ab, und entwickelt in noch grösserer Hitze selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Das *Ammoniumoxydsalz*, $\dot{A}m\dot{P}\dot{H}^2$, wird auf ähnliche Weise wie das vorhergehende Salz erhalten, und krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen Blättern, ist weniger zerfliesslich wie das Kalisalz, verliert bei + 100° kein Wasser, und schmilzt ohne

1) Poggend. Ann. XII, 97 und 288.

Wasserverlust bei + 200° zu einem klaren Liquidum, welches krystallinisch erstarrt. Bei + 240° wird es zersetzt, gibt wenig Wasser, aber anstatt dessen selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, wie die übrigen Salze. Rose, welcher das Salz in einer Retorte abdunstete, fand, dass das Ammoniak wegging, und die Säure in der Retorte zurückblieb, was wohl aus dem Wasser-Ueberschuss leicht erklärlich ist.

Das *Strontiansalz*, $\dot{Sr}\dot{P}\dot{H}^2$, wird wie das Barytsalz bereitet, und schiesst in Warzen an, welche sich nicht in der Luft verändern.

Das *Talkerdesalz*, $\dot{Mg}\dot{P}\dot{H}^2 + 6\dot{H}$, krystallisirt, übereinstimmend mit Rose's Angaben, in regelmässigen Octaëdern. Es verliert bei + 100° fünf Atome oder 34,08 Procent Wasser, bei + 180° noch 1 Atom, aber die beiden letzten Atome können nicht ohne Zerstörung des Salzes ausgetrieben werden.

Das *Zinkoxydsalz*, $\dot{Zn}\dot{P}\dot{H}^2$, schiesst nach dem ungleichen Wassergehalt in 2 Formen an, wovon die eine, welche bei einer freiwilligen Verdunstung krystallisirt, octaëdrisch und so fatiscirend ist, dass der Wassergehalt nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte, welcher aber, ausser den beiden in der Formel aufgenommenen, noch 6 Atome auszumachen scheint. Die zweite durch Abkühlung entstandene Form bildet kleine Rhomboëder, die sich nicht in der Luft verändern, welche aber bei + 100° ein Atom oder 10,7 Procent Wasser verlieren.

Das *Eisenoxydulsalz*, $\dot{Fe}\dot{P}\dot{H}^2$, schiesst in grünen Octaëdern an, welche im luftleeren Raume zu einem weissen Pulver fatisciren. Im feuchten Zustande absorbirt es begierig Sauerstoff. Es enthält, gleichwie

die beiden damit isomorphen Salze 6 Atome Wasser, welche bei + 100° daraus entfernt werden können.

Das *Kobaltoxydsalz*, $\dot{C}o\dot{P}\dot{H}^2$, krystallisirt ebenfalls in Octaëdern und mit demselben Wassergehalt oder 8 Atomen, aber es hat eine rothe Farbe. Bei + 100° gehen daraus 6 Atome Wasser weg.

Das *Nickeloxydsalz*, $\dot{N}i\dot{P}\dot{H}^2$, bildet grüne Octaëder, welche ebenfalls 6 Atome Wasser enthalten, die bei + 100° daraus weggehen.

Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{C}u\dot{P}\dot{H}^2$, ist leicht zerstörbar. Bei + 60° wird die Lösung trübe, indem sie die apokryphe Verbindung von Kupfer mit Wasserstoff (Jahresb. 1846, S. 181) absetzt. Im luftleeren Raume kann man jedoch kleine blaue Krystalle davon bekommen, die sich bei + 65° mit heftigem Sprützen zersetzen. Ausser den 2 Atomen enthalten sie kein Wasser.

Das *Chromoxydsalz*, $\ddot{\text{Cr}}\dot{P}^2\dot{H}^4$, bildet eine grüne, amorphe, gesprungene Masse, welche freies Wasser enthält, was entfernt werden kann. Durch Erhitzen bis zu + 200° wird es in Wasser und auch in verdünnten Säuren unauflöslich.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen hat Wurtz verschiedene phosphorigsaure Salze beschrieben, um damit zu beweisen, dass die phosphorige Säure eine Säure von einem zusammengesetzten Radical = PH sei, verbunden mit 4 Atomen Sauerstoff zu PH + 4O. Darüber gilt alles, was gegen die unterphosphorige Säure als PH^2O^3 angeführt worden ist. H. Rose [1]) hat gegen Wurtz's Ansicht von der Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze ange- Phosphorigsaure Salze.

1) Poggend. Ann. LXVII, 286.

führt, dass sie eben so gut die Säure $= \bar{P}H^2O^5$ gebe, weil mehrere neutrale phosphorigsaure Salze existiren, welche 2 Atome Wasser so fest zurückhalten, dass sie nicht ohne Zersetzung des Salzes entfernt werden können, und andere, welche nur 1 At. Wasser enthalten, zu welchen letzteren die Salze von Baryt, Bleioxyd, Zinnoxydul und Manganoxydul gehören, und dass bei einem solchen Verhalten Wurtz's Ansichten nicht als richtig angesehen werden können, weil sonst die Säure in den Salzen, welche 2 At. Wasser so fest zurückhalten, dass sie erst bei der Zersetzung weggehen, $\bar{P}H^2O^5$ und die in denen, welche nur 1 Atom enthalten, $\bar{P}HO^4$ sein würde.

H. Rose [1]) hat früher eine ausführliche Beschreibung der phosphorigsauren Salze mitgetheilt (Jahresb. 1829, S. 149), den sich aus den von Wurtz mitgetheilten Versuchen noch folgende Zusätze anreihen.

Dreifach-phosphorigsaures Kali, $\dot{K}^2\dddot{\bar{P}}\dot{H} + 2\dot{H}^3\dddot{\bar{P}}$, wird erhalten, wenn man eine gewisse Quantität phosphoriger Säure in 3 Theile theilt, den einen Theil mit kohlensaurem Kali sättigt und dann die beiden übrigen Theile hinzufügt. Es schiesst beim Verdunsten in der Luftpumpe in einer aus langen Blättern zusammen gewachsenen Kruste an, und verliert nicht eher Wasser als bei $+ 200^0$, wobei es schmilzt. Wurtz glaubt, dass die dabei stattfindende nicht bedeutende Entwickelung von Wasser davon herrühre, dass die phosphorige Säure das Glas zersetze und Kali von dem Salze aufgenommen werde. Bei $+ 250^0$ entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas. — Setzt man zu dem neutralen Salze weniger phosphorige Säure, so schiesst dasselbe Salz an, mit Zurücklassung von

---

1) Poggend. Ann. IX, 23.

neutralem Salz in einer syrupdicken Mutterlauge. In den angeführten Verhältnissen schiesst dagegen das saure Salz bis auf den letzten Tropfen an.

Phosphorigsaures Natron, $\dot{N}a^{2}\ddot{P}\dot{H}^{11}$, kann in krystallisirter Form erhalten werden, wenn man die Lösung davon im luftleeren Raume bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Es enthält 10 Atome freies Wasser, welches bei + 100° weggeht, und es fatiscirt im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Das 11te At. Wasser bleibt darin noch bei + 300° zurück.

Dreifach-phosphorigsaures Natron, $\dot{N}a\ddot{P}\dot{H} + 2\dot{H}^{3}\ddot{P} + \dot{H}$, wird auf dieselbe Weise wie das Kalisalz erhalten und krystallisirt im luftleeren Raume in glänzenden Prismen, welche in der Luft zerfliessen. Dieses Salz enthält 1 Atom Wasser mehr als das Kalisalz, aber dieses geht erst bei + 200° weg und beträgt 2,9 Procent.

Phosphorigsaures Ammoniumoxyd, $Am^{2}\ddot{P}\dot{H} + 2\dot{H}$, wird nach der von Rose angegebenen Methode krystallisirt erhalten. Dieses Salz enthält 2 Atome freies Wasser, aber dieses kann nicht so ausgetrieben werden, dass nicht Ammoniak mitfolgt.

Zweifach-phosphorigsaure Baryterde, $\dot{B}a\ddot{P}\dot{H}^{2}$, wird dadurch erhalten, dass man die phosphorige Säure mit Barythydrat sättigt, bis das neutrale Salz anfängt sich niederzuschlagen. Man verdunstet im luftleeren Raume und erhält das Salz in matten, warzenförmigen Krystallen, welche in Alkohol unauflöslich sind. Wird die Lösung gekocht, so schlägt sich neutrales Salz nieder, während ein saureres in der Lösung bleibt, welches aber nicht untersucht wurde. Das Salz verliert bei 100° ein von den beiden Wasseratomen, so dass es $\dot{B}a\ddot{P}\dot{H}$ wird.

Zweifach-phosphorigsaure Kalkerde, $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\,\dddot{\mathrm{P}}\mathrm{H}^2$, bildet sich, wenn man die Säure in der Kälte mit kohlensaurem Kalk sättigt, so lange noch ein Brausen stattfindet, die Flüssigkeit dann filtrirt und im luftleeren Raume verdunstet, wobei es eine Kruste von unregelmässigen Nadeln bildet. Aus der Lösung dieses Salzes fällt Alkohol ein neutrales Salz, während ein saureres aufgelöst bleibt, welches aber nicht untersucht wurde. Dieses Salz verliert ebenfalls bei + 100° das eine Wasseratom.

Phosphorigsaures Kupferoxyd, $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}^2\dddot{\mathrm{P}}\dot{\mathrm{H}} + 4\dot{\mathrm{H}}$, fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, hellblau und flockig nieder. Es bildet krystallinische Körner, wenn man phosphorige Säure in eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd tropft.

Phosphorigsaures Bleioxyd fällt basisch nieder, wenn man phosphorigsaures Ammoniumoxyd zu einer Lösung von basischem essigsaurem Bleioxyd setzt. Der Wassergehalt in dem basischen Salze wurde nicht untersucht, was characteristisch genug ist in einer Untersuchung, deren Zweck ist zu beweisen, dass 1 Atom Wasser in den neutralen Salzen als Wasserstoff und Sauerstoff in die Säure eintritt, und dass es nicht durch eine Basis ersetzt werden kann.

Phosphorsaure Salze.

Rammelsberg[1]) hat die Niederschläge untersucht, welche phosphorsaures Natron mit einigen Salzen von anderen Basen hervorbringt. Bekanntlich geben Kalksalze, wenn man sie in eine Lösung von phosphorsaurem Natron tropft, einen Niederschlag, welcher ein basisches Salz enthält, während dagegen, wenn man das phosphorsaure Natron in Chlorcalcium tropft, der Niederschlag neutral ist.

---

1) Poggend. Ann. LXVIII, 383.

Dies geschieht nicht mit ***Barytsalzen***, so dass, in welcher Ordnung und in welchem Verhältnisse man die Salze auch vermischt, kalt oder warm, der Niederschlag neutrales Barytsalz ist $= \dot{Ba}^2 \ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$. Setzt man dagegen vor der Fällung kaustisches Ammoniak hinzu, so ist er $\dot{Ba}^3 \ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$.

Die ***Manganoxydulsalze*** geben in beiden Fällen $\dot{Mn}^3 \ddot{\ddot{P}} + 4\dot{H}$.

Die ***Nickelsalze*** geben gleichfalls $\dot{Ni}^3 \ddot{\ddot{P}} + 7\dot{H}$.

Die ***Kupferoxydsalze*** bilden dagegen ungleiche Fällungen. Tropft man phosphorsaures Natron in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, bis ein Theil des Kupferoxyds ausgefällt worden ist, so ist der Niederschlag $\dot{Cu}^3 \ddot{\ddot{P}} + 3\dot{H}$. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist dann sehr sauer und gibt, wenn man noch einen Theil von dem Kupferoxyd durch phosphorsaures Natron ausfällt, eine Verbindung, welche $\dot{Cu}^2 \ddot{\ddot{P}} + 2\dot{Cu}^3 \ddot{\ddot{P}} + 7\dot{H}$ ist, also eben so zusammengesetzt, wie das Kalksalz, welches sich aus phosphorsaurem Natron durch Eintropfen von Chlorcalcium niederschlägt.

Wird der ganze Kupfergehalt aus der von dem vorhergehenden Niederschlage abfiltririen Flüssigkeit genau durch phosphorsaures Salz ausgefällt, so besteht der Niederschlag aus $\dot{Cu} \ddot{\ddot{P}} + 2\dot{Cu}^2 \ddot{\ddot{P}} + 3\dot{H}$.

Alle diese Kupfersalze lösen sich in Essigsäure auf und werden auf nassem Wege durch Kali zersetzt, jedoch niemals so, dass die ganze Quantität der Phosphorsäure ausgezogen wird.

Schwefelsaures Chromoxyd gibt, wenn man es in eine Lösung von phosphorsaurem Natron tropft, einen grünen, flockigen Niederschlag, welcher leicht

mit durchs Filtrum geht, und welcher aus $\ddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{r}\ddot{\bar{\mathrm{P}}} + 6\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ besteht.

Tropft man das Natronsalz in eine Lösung von Chromalaun, so dass aus diesem nur ein Theil niedergeschlagen wird, so erhält man einen voluminösen Niederschlag, welcher bald krystallinisch körnig wird und eine violette Farbe hat. Er ist $\ddot{\bar{\mathrm{C}}}\mathrm{r}\ddot{\bar{\mathrm{P}}} + 12\dot{\mathrm{H}}$. Wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit phosphorsaurem Natron ausgefällt, so bildet sich ein ähnlich beschaffener Niederschlag, welcher nicht grobkörnig wird und eine hellere Farbe hat.

Domente [1]) hat gefunden, dass phosphorsaures Natron aus Zink- und Kobaltsalzen die basische Verbindung niederschlägt. Sind die Salze von beiden Salzen gemengt, so fallen sie gemeinschaftlich nieder. Ist der Kobaltgehalt überwiegend, so wird der Niederschlag schön blau, aber beim Austreiben des Wassers roth. Waltet ein Ueberschuss von dem Zink vor, so ist der Niederschlag roth und bleibt auch beim Erhitzen roth. Zwischen diesen beiden kann man je nach dem relativen Verhältnisse beider Metallsalze ungleich gefärbte Niederschläge erhalten.

Metaphosphorsaure Salze.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 131, einer von Gregory angegebenen Methode, aus Knochen reine Phosphorsäure zu bereiten, und eines Talkerdesalzes (S. 230), welches dabei erhalten wird. Ich bemerkte dabei, dass diese Methode keine Sicherheit gewähre, die Säure frei von dem Natron zu erhalten, welches in den gebrannten Knochen enthalten ist, theils als kohlensaures Natron und theils als Kochsalz.

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 259.

Maddrell[1]) hat diese Methode geprüft und sie anwendbar gefunden; aber er fand in dem Talkerdesalze, welches unaufgelöst zurückbleibt, wenn man die erhitzte Säure in Wasser wieder auflöst, einen Gehalt an Natron, so dass es nach seiner Analyse aus $3\dot{Mg}\ddot{\overline{P}} + \dot{Na}\ddot{\overline{P}}$ besteht. Die aufgelöste Säure enthielt noch Spuren von diesen Basen.

Im Uebrigen fand er, dass wenn man eine geringe Portion eines anderen Salzes von einer beliebigen Erde oder Metalloxyd mit Schwefelsäure oder Salzsäure in Phosphorsäure auflöst, und die Lösung eine längere Weile bis zu + 315° oder etwas darüber erhitzt hält, das metaphosphorsaure Salz der zugesetzten Base beim Wiederauflösen der Phosphorsäure in Wasser aufgelöst zurückbleibt, welches ebenfalls nicht in anderen Säuren löslich ist.

Jamieson[2]) führt an, dass er auf Liebig's Veranlassung metaphosphorsaures Natron auf folgende Weise bereitet habe: Phosphorsaures Natron wird genau mit Salmiak vermischt, das Gemisch bis zum Glühen erhitzt, der erkaltete Rückstand mit Alkohol ausgekocht, um Kochsalz auszuziehen, und das ungelöste Salz geschmolzen. Es war dann ein schönes klares Glas, *welches in der Luft zerfloss*. So etwas pflegen Jamieson's Landsleute *a blunder* zu nennen. Es wahr gewöhnliches saures phosphorsaures Natron, denn metaphosphorsaures Natron ist sowohl in Wasser als auch in Säuren unauflöslich, bis es sich wieder in das gewöhnliche verwandelt hat. Salmiak und phosphorsaures Natron bilden das gewöhnliche Doppelsalz von phosphorsaurem

1) Chem. Gaz. Nr. 101, p. 26.
2) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 350.

Ammoniumoxyd-Natron, und wird dieses geglühlt, so bleibt, wie Jedermann weiss, saures phosphorsaures Natron zurück, wofern nicht die Hitze so strenge und anhaltend gewesen war, dass es wasserfrei wurde.

romsaure oppelsalze.

Schweitzer hat einige chromsaure Doppelsalze beschrieben, die durch Sättigen von zweifach-chromsaurem Kali mit anderen Basen erhalten wurden.

Das *Doppelsalz mit Kalkerde* wurde dadurch hervorgebracht, dass er eine Lösung von dem Salze genau mit Kalkmilch sättigte, die Flüssigkeit filtrirte, der Sicherheit wegen Kohlensäuregas hineinleitete, um im Ueberschuss aufgelöste Kalkerde zu sättigen und auszufällen, und dann die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überliess, wobei das Salz in kleinen, glänzend gelben, nadelförmigen Krystallen anschoss, welche aus $\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{Cr}} + \dot{\mathrm{Ca}}\dddot{\mathrm{Cr}} + \dot{\mathrm{H}}$ bestanden, sich leicht in Wasser, aber schwer in Alkohol auflösten. Das wasserfreie Salz ist rothgelb und kann ohne Zersetzung geschmolzen werden, worauf es krystallinisch erstarrt. Wird die Lösung desselben in höherer Temperatur verdunstet, so zersetzt es sich darin theilweise, und man erhält Gemenge von dem Doppelsalze mit chromsauren Kalk in mehreren Verhältnissen, wovon vielleicht einige noch andere Doppelsalze sind. Eins von diesen war $\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{Cr}} + 4\dot{\mathrm{Ca}}\dddot{\mathrm{Cr}} + 2\dot{\mathrm{H}}$.

Das *Doppelsalz mit Talkerde* wurde durch Sättigen des sauren Kalisalzes in der Wärme mit Magnesia alba und nachheriges Verdunsten erhalten. Es schiesst in gelben Krystallen an, welche denen des Gypses sehr ähnlich aussehen. Es besteht aus $\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{Cr}} + \dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{Cr}} + 2\dot{\mathrm{H}}$, löst sich bei $+ 20^{0}$ in 28,2 und bei $+ 60^{0}$ in 34 Th. Wasser auf. Beim Glühen gibt es Sauerstoff und lässt eine braune Masse zurück,

woraus Wasser $\dot{K}\ddot{Cr}$ und chromsaure Talkerde auflöst. Das mit Schwefelsäure ausgezogene Pulver bestand nach seiner Analyse aus $\dot{Mg}\dddot{\overline{Cr}}$, aber er hat wahrscheinlich 1 Atom Sauerstoff übersehen, und es war $\dot{Mg}\ddot{Cr}^2$, aber vor der Einwirkung der Schwefelsäure $\dot{Mg}\ddot{Cr}$.

Wurde die Lösung des zweifach-chromsauren Kali's mit arseniger Säure versetzt, so fiel eine grüne gelatinöse Verbindung nieder, welche nach dem Auspressen und gehörigem Auswaschen aus $2\dot{K}^2\ddot{As} + \dddot{\overline{Cr}}^5\ddot{As} + 10\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Schweitzer stellt sich, unerklärlich genug vor, dass es aus 3 Atomen sauren arseniksauren Kali und 1 At. $\dot{K}\dddot{\overline{Cr}}^5$ bestehe.

Wird Stickoxydgas in eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali geleitet, so oxydirt es sich auf Kosten der Chromsäure zu Salpetersäure, während braunes Chromoxyd, $\ddot{Cr}$, niederfällt.

Wolframsaure Salze.

Margueritte [1]) hat gefunden, dass die Wolframsäure, ähnlich wie die Borsäure, die Eigenschaft besitzt, sich mit Basen zu sauren Salzen zu vereinigen, welche mit 2, 3, 4, 5 und 6 Atomen Säure erhalten werden können. Die Basen, welche lösliche Salze mit der Wolframsäure bilden, werden nach ihrer Sättigung mit wasserhaltiger Wolframsäure im Ueberschuss gekocht, so lange sich noch etwas von dieser auflöst. Beim Erkalten der gesättigten Lösung fällt dann ein wenig wasserhaltige Säure nieder (oder vielleicht wahrscheinlicher ein Salz mit einem bedeutend grösseren Ueberschuss an Säure), und beim Einkochen scheidet sich noch ein wenig mehr davon ab.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 475.

Diese Salze von alkalischen Basen reagiren stark sauer, und sind leichter löslich als das neutrale Salz. Die mit einem grösseren Ueberschuss an Wolframsäure scheiden diese nicht ab, wenn man eine stärkere Säure hinzusetzt, wiewohl dies mit den neutralen stattfindet. Aber er fand, dass kohlensaures Alkali wasserhaltige Wolframsäure abscheidet, welche Angabe jedoch einer genaueren Aufklärung bedarf. Sie sind alle Verbindungen von dem neutralen Salze mit wasserhaltiger Wolframsäure. Ausserdem enthalten sie häufig Krystallwasser, was sie beim gelinden Erwärmen abgeben. Aber das basische Wasser in der Säure erhält sich noch bei + 220°. Wenn in einer noch höheren Temperatur das basische Wasser weggeht, so wird das Salz gelb und in Wasser unauflöslich. Dabei wird nicht angeführt, ob das Salz ganz unaufgelöst bleibt, oder ob neutrales oder ein weniger saures Salz von der wasserfreien Säure aufgelöst wird. Die sauren Salze von schweren löslichen Basen erhält man durch doppelte Zersetzung aus den sauren mit alkalischer Basis. Durch Sättigen des Ueberschusses der Säure mit einer anderen Basis werden Doppelsalze erhalten.

Margueritte hat es am zweckmässigsten gefunden, diese Salze auf die Weise zu analysiren, dass er sie mit Schwefelsäure übergoss und verdunstete, bis ein Bisulfat von der Base übrig blieb, welches beim Auflösen in Wasser wasserfreie Wolframsäure zurückliess, die mit einer Lösung von Salmiak gewaschen wurde, bis das Waschwasser keine Reaction mit Chlorbarium mehr gab. Die Säure wurde dann zum Verflüchtigen des Salmiaks erhitzt, darauf mit Salpetersäure durchfeuchtet und geglüht. Die saure Auflösung und das Waschwasser zeigten keine Spur

von aufgelöstem Wolfram, wenn eine Zinkplatte hineingestellt wurde, welche sonst durch ein Blauwerden der Flüssigkeit die geringste Spur von aufgelöstem Wolfram verräth.

Er hat, wie er angibt, ein Kalisalz mit 5 At. $\dddot{W}$ in prismatischen Krystallen untersucht, welche 8 Atome Wasser enthielten.

Natron gibt mit 2 Atomen Säure und $4\frac{1}{2}$ Atom (?) Wasser ein Salz in blättrigen Krystallen, und mit 4 Atomen Säure und 3 Atomen Wasser ein in Tafeln krystallisirendes Salz.

Ammoniumoxyd gibt mit 3 Atomen Säure und 5 Atomen Wasser ein in Octaëdern anschiessendes Salz, welches bei + 100° schmilzt; mit 6 Atomen Säure und 6 Atomen Wasser ein in Blättern krystallisirendes Salz, und endlich ein Doppelsalz von Kali und Ammoniumoxyd, eine jede Base mit 2 Atomen Säure und mit 3 Atomen (oder zusammen mit 6 Atomen) Wasser verbunden.

Osman-Osmiumsaure Salze.

Ich habe schon angeführt, dass Fritzsche und Struve [1]) eine neue gepaarte Osmiumsäure hervorgebracht haben, deren Paarling Stickstoff-Osmium ist $= \overline{O}s + Os\bar{N}$. Diese Säure wird gebildet, wenn man ein osmiumsaures Salz mit Basis im Ueberschuss mit kaustischem Ammoniak vermischt, welches von der Osmiumsäure durch Oxydation des Wasserstoffs zerstört wird, so dass davon nur Stickstoff übrig bleibt, mit dem sich das Osmium vereinigt. Die Säure enthält jedoch 1 Atom Sauerstoff mehr als erforderlich ist, um aus 2 Atomen Osmiumsäure 1 Atom $\overset{....}{\overline{O}}s +$ $Os\bar{N}$ hervorzubringen. Wozu dieses Sauerstoffatom

1) Vorgetragen am 27. Nov. 1847 in der Petersburg. Academie der Wissenschaften.

verwandt wird, ist nicht untersucht worden. Entweder existirt eine Säure, welche aus 2 At. Osmium und 7 At. besteht Sauerstoff, oder es entwickelt sich ein wenig Stickgas, von dem sich jedoch keine Spur zeigte. Dieser Punkt ist also noch zu untersuchen übrig geblieben. Inzwischen scheinen die Analysen der Salze mit Zuverlässigkeit auszuweisen, dass die Säure keinen Wasserstoff enthält und dass die Stickstoffverbindung $= Os\bar{N}$ ist.

Diese Salze zersetzen sich beim Erhitzen und durch den Schlag mit Knall, ausgenommen das Quecksilberoxydulsalz, welches sich mit Entwickelung von etwas Osmiumsäure sublimiren lässt. Diese Salze krystallisiren und werden von Wasser mehr oder weniger leicht aufgelöst. Man kann aus der Lösung des Barytsalzes durch Schwefelsäure und durch Behandlung des Silbersalzes mit Salzsäure und Wasser die Säure mit gelber Farbe in Wasser aufgelöst erhalten. Aber sie erhält sich nicht lange Zeit und kann nicht concentrirt werden, indem sich dabei ein Gas entwickelt und ein brauner Niederschlag bildet. Die Säure treibt Kohlensäure aus kohlensauren Salzen mit Brausen aus. Zink löst sich darin mit schwacher Gasentwickelung auf, wobei aber die Säure bald anfängt sich zu zersetzen und einen braunen Körper abzuscheiden.

Diese Salze entwickeln beim Glühen mit festem Kalihydrat und Zuckerkohle kein Ammoniak, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil der Osmiumstickstoff schon zerstört ist, wann die Temperatur so hoch steigt, dass die Kohle das Wasser des Hydrats zersetzen kann. Der Stickstoffgehalt wurde daher in Gasform bestimmt.

Das *Kalisalz*, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{O}s} + Os\bar{N}$, wird erhalten, wenn

man Osmiumsäure zu einer mit Ammoniak vermischten Lösung von Kalihydrat setzt, oder wenn man zuerst eine warme Lösung von osmiumsaurem Kali mit einem Ueberschuss an Base bereitet und diese dann mit Ammoniak vermischt. Ist die Lösung hinreichend stark, so schlägt sich das Salz beim Erkalzen in citronengelben Körnern nieder. Ist sie hierbei aber zu sehr verdünnt, so wird daraus das Salz beim Verdunsten in gelinder Wärme erhalten. Löst man die Körner in kaltem Wasser bis zur Sättigung auf, so gibt diese Lösung beim freiwilligen Verdunsten linienlange Krystalle von spitzen Quadratoctaëdern, die aber gewöhnlich in Folge einer Verwandlung einen Stich ins Braune haben. Sie enthalten kein Krystallwasser. Das Salz verträgt + 180° ohne sich zu zersetzen, aber darüber hinaus fängt es an dunkler zu werden und sich dann mit Explosion zu zersetzen, welche jedoch nicht sehr stark ist.

Es löst sich nicht sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol, aber ohne zersetzt zu werden. In Aether ist es unauflöslich. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kali	16,126	1	16,137
Osmium	67,900	2	68,105
Stickstoff	4,820	2	4,797
Sauerstoff	11,154	4	10,961

Das *Natronsalz* kann wie das Kalisalz bereitet werden, aber am besten aus dem Silberoxydsalze, wenn man dieses mit Kochsalz und Wasser zusammenreibt, bis das Silbersalz weiss geworden ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird im Exsiccator verdunstet. Die Lösung wird dann zuerst syrupdick und darauf erstarrt sie zu grossen Prismen welche Krystallwasser enthalten, worin sie beim gelinden Erhitzen schmel-

zen, darauf geht das Wasser weg, ohne dass sich das Salz zersetzt. Es ist leicht löslich in Wasser, und um Vieles leichter löslich in Alkohol, wie das Kalisalz.

Das *Ammoniumoxydsalz* zersetzt sich zu rasch, wenn man versucht, es aus Osmiumsäure und Ammoniak darzustellen. Man erhält es am besten aus Salmiak und dem Silbersalze, wenn man sie mit Wasser zusammenreibt, die Flüssigkeit abfiltrirt und im Exsiccator verdunstet, wodurch grosse, wasserfreie und mit dem Kalisalze isomorphe Krystalle erhalten werden, welche bei + 125° verpuffen. Das Salz ist leicht löslich, sowohl in Wasser als auch in Alkohol. Aus der Lösung in dem letztern wird es nicht durch Aether niedergeschlagen. Die Lösung in Alkohol kann gekocht werden, ohne dass sich das Salz darin zersetzt.

Das *Barytsalz* wird am besten aus dem Silbersalze mit Chlorbarium erhalten. Es krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln, welche mehrere Linien lang sind, ungefähr bei + 150° verpuffen und sich leicht in Wasser auflösen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Baryterde	23,88	4	23,789
Osmium	61,07	2	61,890
Stickstoff	4,269	2	4,360
Sauerstoff	10,836	4	9,961

Das *Zinkoxydsalz* ist sehr leicht löslich, aber es hat nicht in fester Form erhalten werden können. Es vereinigt sich mit 2 Aequivalenten Ammoniak zu einem schwer löslichen Salze, welches niedergeschlagen wird, wenn man eine Lösung von Zinkoxyd in Ammoniak mit Osmiumsäure vermischt. Es scheidet sich dann bald darauf in Gestalt eines hellgelben Pulvers ab, welches mit Ammoniak gewaschen und in der Luft trocken gelassen wird. Es löst sich nicht

in Wasser, aber es wird dadurch zersetzt, besonders im Sieden, wobei das eine Ammoniak-Aequivalent und Zinkoxyd abgeschieden werden, und die Flüssigkeit erhält dann osman-osmiumsaures Ammoniumoxyd. Es verpufft bei + 150°.

Das ***Bleioxydsalz*** schlägt sich nicht nieder, wenn man eine gesättigte Lösung von dem Kalisalze mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt. Aber nach einiger Zeit bilden sich in dem Gemische Krystalle, die sich leicht verändern. Aus einer Lösung des Natron- oder Ammoniumoxydsalzes in Alkohol fällt eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd ein gelbes krystallinisches Pulver, welches beim Waschen braun wird und sich an der Oberfläche verändert. Es scheint aus 2 Atomen Bleioxyd und 1 At. Säure zu bestehen.

Das Kalisalz wird durch Bleizucker schmutzig gelb und amorph gefällt. Der Niederschlag zeigt bald nachher freie Osmiumsäure und färbt sich purpurroth. Säuren lösen das rothe Salz auf und Ammoniak scheint es unverändert wieder zu fällen.

Die Lösung des Natron- oder Ammoniumoxydsalzes gibt mit einer Lösung von Chlorblei einen gelben krystallinischen Niederschlag $= \mathrm{Pb}\,\mathrm{Cl} + \dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\,\ddot{\mathrm{O}}\mathrm{s} + \mathrm{Os}\,\mathrm{N}$.

Das ***Quecksilberoxydulsalz*** schlägt sich, durch doppelte Zersetzung gebildet, gelb und krystallinisch nieder. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure und es wird durch Chlorüre gleichwie das Silbersalz zersetzt. Es verpufft nicht, sondern es sublimirt sich ruhig, auch beim raschen Erhitzen, aber mit Entwickelung eines starken Geruchs nach Osmiumsäure.

Das ***Quecksilberoxydsalz*** wird erhalten, wenn man das Silbersalz mit Quecksilberchlorid und Wasser zusammenreibt, wobei es sich auflöst und bald darauf wieder aus der filtrirten Lösung in prismati-

schen Krystallen absetzt. Aber sowohl die Lösung als auch die Krystalle fangen bald an sich zu schwärzen.

Wird eine Lösung von dem Kalisalze mit einer Lösung von Quecksilberchlorid vermischt und Ammoniak hinzugefügt, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, welcher eine Verbindung von dem Quecksilberoxydsalze mit Ammoniak zu sein scheint. Aber auch diese fängt bald an sich zu schwärzen und zerstört zu werden.

Das *Silberoxydsalz* wird erhalten, wenn man ein Silberoxydsalz in Ammoniak auflöst, Osmiumsäure darin auflöst und den Ueberschuss von Ammoniak mit Salpetersäure im geringen Ueberschuss sättigt, oder wenn man das Kalisalz mit salpetersaurem Silberoxyd fällt. Es bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, lässt sich im luftleeren Raume über Schwefelsäure im Dunklen trocknen. Im Lichte schwärzt es sich und selbst in einem dunklen Zimmer färbt es sich mit der Zeit dunkel, den Geruch nach Osmiumsäure ausstossend. Es explodirt heftig bei + 80°, so wie auch durch einen Schlag. Dasselbe geschieht auch, wenn man Schwefelwasserstoff über das trockne Salz leitet. Es löst sich wenig in Wasser und in kalter Salpetersäure, aber dagegen leichter in Ammoniak, und aus dieser Lösung wird es bei freiwilliger Verdunstung mit Ammoniak verbunden erhalten. Durch Salpetersäure wird es in der Wärme zersetzt, die Säure wird dabei zuerst braun und darauf farblos, Osmiumsäure ausstossend.

Zersetzung der Cyanüre bei der trocknen Destillation.

Rammelsberg [1]) hat eine Uebersicht des Verhaltens der Cyanverbindungen bei der trocknen Destillation mitgetheilt. Er fand, dass Kaliumeisencyanür Cyankalium und FeC^2 zurücklässt.

1) Archiv d. Pharm. XLVIII, 151.

Aber *Berlinerblau*, welches er aus Eisenchlorid mit Kaliumeisencyanür bereitete, lässt nicht, wie ich aus meinen Versuchen geschlossen hatte, $Fe^2 C^5$ zurück, sondern der Rückstand enthält 14 Proc. Kohle und eben so viel Stickstoff, und besteht aus Kohleneisen und Paracyaneisen. Man kann dabei fragen, ob das Cyankalium mit in Betracht gezogen worden ist, welches in einem auf diese Weise bereiteten Berlinerblau enthalten ist, und welches nach dem Glühen in der Retorte unverändert zurückbleibt?

Wasserstoffeisencyanür lässt ein Gemenge von Kohleneisen und dem Paracyanür von Eisen zurück.

Calciumeisencyanür gibt Kohleneisen und Cyancalcium.

Die *Doppelcyanüre* von *Blei*, *Zink* und *Kupfer* mit *Eisen* lassen sämmtlich Gemenge von Kohlenmetall und Paracyanür zurück.

Cyanzink verändert sich erst in starker Hitze, wobei sich ein kleiner Theil davon sublimirt. Der Rückstand ist Zn + p€y, und gibt mit Säuren keine Cyanwasserstoffsäure.

Cyannickel und *Cyankobalt* werden unter lebhaftem Feuer-Phänomen zersetzt, wobei sich $\frac{2}{3}$ von dem Stickstoff gasförmig entwickeln; der Rückstand ist ein Gemenge von Kohlenmetall und Paracyanür.

Kupfercyanür lässt sich ohne Zersetzung schmelzen, aber in starker Hitze verwandelt es sich in ein Gemenge von Kohlenmetall und Paracyanür.

Silbercyanür lässt, wie H. Thaulow angegeben hat, Ag^2p€y zurück. Er glaubt dass die von Thaulow angegebene Modification von Cyan, welche dabei gasförmig gebildet werden sollte, nicht richtig beobachtet sei.

Eine von den Methoden zur Bereitung von Jod- Salze mit alkalischer Basis. Jodkalium.

kalium, welche sehr gerühmt worden ist, besteht darin, dass man Zink in einem Gemenge von Jod und Wasser auflöst, und dann das Zinkoxyd im Sieden durch kohlensaures Kali niederschlägt. Edler[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass sich die Masse, wenn man die Operation im Grossen ausführt, leicht erwärmt, zuweilen bis zum Sieden, wenn man sie nicht abkühlt, und dass sich beim Erwärmen Wasserstoffgas entwickelt, dadurch, dass neutrales Jodzink auf Zink einwirkt, wodurch basisches Jodzink gebildet wird, welches sich niederschlägt und einen Verlust an Jod veranlasst, was aber vermieden werden kann, wenn man einen Theil von dem kohlensauren Kali, womit die Lösung gefällt werden soll, zuerst mit dem basischen Jodzink kocht und nach dem Abfiltriren zur Fällung einer neuen Lösung anwendet.

Ameisensaures Kali und Natron.

Bineau[2]) hat gefunden, dass wenn man neutrales ameisensaures Kali in warmer concentr. Ameisensäure bis zur Sättigung auflöst, aus der Lösung beim Erkalten *zweifach-ameisensaures Kali* in Nadeln anschiesst. Das Salz hat keinen Geruch, schmeckt scharf sauer, zerfliesst rasch in der Luft, ist leicht löslich in Wasser, Ameisensäure und Alkohol.

Wird die Lösung davon in Wasser verdunstet, so erhält man daraus meistens nur neutrales Salz wieder, so dass es eine gewisse Quantität freier Säure in der Mutterlauge zu erfordern scheint, um gebildet werden zu können.

Zweifach-ameisensaures Natron wird auf ähnliche Weise erhalten, aber in sehr unregelmässigen Krystallen, welche noch zerfliesslicher sind, wie die

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 18.
2) L'Institut, Nr. 665, p. 326.

von dem Kalisalze. Auch dieses Salz wird nicht aus seiner verdunsteten Lösung wieder erhalten.

Dithionigsaures Natron.

Anthon [1]) gibt folgende einfache Bereitungsmethode des dithionigsauren Natrons an: Man bereitet Schwefelnatrium durch Glühen von schwefelsaurem Natron mit Kohle im Ueberschuss bei einer so schwachen Hitze, dass die Masse nicht schmilzt. Nach dem Erkalten wird diese kohlehaltige pulverförmige Masse in ein cylindrisches, etwas hohes Gefäss gebracht und durch ein geeignetes Rohr schwefligsaures Gas bis auf den Boden derselben hineingeleitet, welches sogleich mit Entwickelung von Wärme absorbirt wird. Man setzt das Einleiten fort, bis das schwefligsaure Gas unabsorbirt durchgeht. Man löst sie nun in warmem Wasser auf, filtrirt und stellt die Lösung zur Krystallisation hin.

Salpetrigsaures Ammoniumoxyd.

Millon [2]) gibt an, dass salpetrigsaures Ammoniumoxyd, welches in der Lösung eine sehr geringe Quantität freien Ammoniaks enthält, bei + 100° erhalten werden kann, ohne dass es Stickgas entwickelt, dass aber, wenn es eine Spur freier Säure enthält, die Zersetzung mit einer tumultuarischen Geschwindigkeit vor sich geht. Auf diese Erfahrung hat er folgende Bereitungsmethode dieses Salzes im krystallisirten Zustande gegründet: Er erhitzt salpetersaures Bleioxyd in einer Retorte und leitet die Dämpfe davon in kaustisches Ammoniak, welches von Aussen abgekühlt erhalten wird. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird dann in einem Exsiccator über ungelöschtem Kalk zur Krystallisation verdunstet, wobei das freie Ammoniak gasförmig in dem Exsiccator bleibt, und die sonst eintretende Zersetzung des Salzes verhindert.

1) Buchn. Repert. XLII, 20.

2) Revue industr. et scient. XXIV, 399.

Salze von rein Erden. Fluorcalcium.

Wilson [1]) hat auf die Löslichkeit von Fluorcalcium in Wasser aufmerksam gemacht. Fein geriebener Flussspath löst sich, wenn man ihn mit Wasser kocht, bis zu einer bemerkbaren Quantität darin auf, welche er aber nicht bestimmt hat. In kaltem Wasser wird es viel langsamer aufgelöst. Diese Löslichkeit ist so beschaffen, dass Fluorcalcium durchaus nicht bei Analysen zur Bestimmung des Fluors angewandt werden kann, weil davon beim Waschen viel verloren geht. Fluorbarium würde demnach zu diesem Endzweck viel geeigneter sein, weil es so viel schwerlöslicher ist, dass die Lösung von Fluorcalcium in reinem Wasser durch Chlorbarium gefällt wird.

Aus dieser Löslichkeit erklärt sich leicht das Vorhandensein von Fluorcalcium in den Knochen von ausgestorbenen Thierarten und in dem Wasser der Quellen und Brunnen. Wilson fand Fluorcalcium in einem Brunnenwasser zu Edinburg und in der Mutterlauge von der Salzgewinnung aus Seewasser, worin es also ebenfalls aufgelöst enthalten ist. Er hat ausserdem meine schon im Jahr 1806 gemachte, so oft bestrittene Bemerkung bestätigt, dass Fluorcalcium im Harn von Menschen enthalten ist.

Schwefelsaure Kalkerde.

Anthon [2]) hat die Löslichkeit von schwefelsaurer Kalkerde in reinem Wasser und in einer gesättigten Lösung von Kochsalz verglichen, und hat gefunden, dass 1 Th. schwefelsaure Kalkerde (ohne Einrechnung des Krystallwassers) 438 Th. reines Wasser zur Lösung bedarf, aber dagegen von einer gesättigten Kochsalzlösung, worin natürlicherweise ein Austausch der Bestandtheile bis zu einem gewissen Grade stattfindet, nur 122 Theile.

---

1) Chem. Gaz. Nr. 185, p. 83.

2) Buchn. Repert. Z. R. XLI, 365.

Anthon[1]) leitete gleichzeitig trocknes Stickoxydgas und schwefligsaures Gas in eine ungefähr bis zu — 4° abgekühlte Flasche, so lange, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden war. Dann legte er ein Stück trocknes Kalkhydrat hinein und setzte das Einleiten der Gase bei demselben Temperaturgrade $\frac{3}{4}$ Stunden lang fort, worauf die Flasche gut verschlossen und 24 Stunden lang in derselben Temperatur stehen gelassen wurde. Als dann die Flasche geöffnet wurde und Luft hinzukam, wurde das Gas gelb und es zeigte sich dadurch ein Ueberschuss an Stickoxyd. Stickoxyd-schwefligsaure Kalkerde.

Das eingelegte Kalkhydrat war körnig und farblos, und sein Geschmack war nicht alkalisch aber eigenthümlich. Wasser löste einen guten Theil davon auf, mit Zurücklassung von schwefligsaurer Kalkerde. Das Aufgelöste enthielt nach den damit angestellten Reactionsprüfungen: Kalk, schweflige Säure und Stickoxyd, und es war also das früher noch nicht dargestellte Salz *Stickoxyd-schwefligsaure Kalkerde.* Es scheinen keine Versuche angestellt worden zu sein, dasselbe in Krystallform zu erhalten.

L. Svanberg[2]) und Kolmodin haben zwei Erdsalze von der Mesoxalsäure untersucht, nämlich: Mesoxalsaure Kalkerde und Baryterde.

Das *Barytsalz*, $\dot{Ba}C^3O^4$, welches in blättrigen Krystallen anschiesst und bei + 90° wasserfrei wird. Das Salz wurde durch Verbrennen analysirt, wobei es sich vollkommen bestätigte, dass die Säure keinen Wasserstoff enthält. Es fängt bei + 100° an zersetzt zu werden, aber die Zersetzung wird dabei nicht vollendet.

1) Buchn. Repert. 2 R. XLI, 19.

2) Öfversigt af. K. Vet. Ak. Förhandlingar. IV, 113.

Das *Kalksalz*, $\dot{C}aC^3O^4 + 2\dot{H}$, welches viel leichter löslich ist als das vorhergehende, und welches in dünnen Tafeln anschiesst. Nach dem Trocknen bei + 90° behält es die 2 Atome Wasser, von denen aber das eine bei + 140° weggeht. Darüber fängt es an zerstört zu werden, und es backt dabei zusammen, gleichwie durch ein anfangendes Schmelzen.

Kohlensaure Thonerde.

Bley [1]) hat bei einer Prüfung der Beschaffenheit der Niederschläge, welche in einer Lösung von Alaun oder von schwefelsaurer Thonerde durch kohlensaure Alkalien entstehen, gefunden, dass man eine basische Verbindung von Thonerde mit Kohlensäure und Wasser erhalten kann, welche kein kohlensaures Alkali enthält, aber worin der Kohlensäure-Gehalt weder jedes Mal gleich wird, noch auf einem bestimmten Vereinigungspunkt stehen bleibt. Die Methode, diese kohlensaure Thonerde zu bekommen, besteht darin, dass man eine kalte Lösung von dem Thonerdesalze mit kohlensaurem Alkali vermischt, bis ein schwacher Ueberschuss davon hinzugekommen ist, und den Niederschlag dann auswäscht. In mehreren solchen Fällungen, welche er analysirte, variirte der Thonerdegehalt von 45,4 bis 45,9 Proc. und der Kohlensäuregehalt von 5,27 bis 11,39 Proc., das Uebrige war Wasser. Diese Angabe verdient eine genauere Untersuchung, besonders da wir gewöhnlich, vielleicht unrichtig, geglaubt haben, dass jede Thonerde, welche sich mit Entwickelung von Kohlensäure in Säuren auflöst, kohlensaures Alkali enthalte, womit sie unlösliche Verbindungen eingeht, wie auch Bley fand.

Im Uebrigen hat er sich viele Mühe mit der Untersuchung der Niederschläge gegeben, welche in Lö-

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 1.

sungen von Alaun durch Ammoniak oder kohlensaure Alkalien je nach ungleichen angewandten Quantitäten und Temperaturen entstehen, und er hat gefunden, dass sie ein Gemenge von mehreren sind, welche zu keinem bestimmten Verbindungs-Verhältnisse führten. Dass das auf diese Weise erhaltene Resultat richtig ist, kann schwerlich bezweifelt werden, aber solche Untersuchungen dürfen nicht, wie man als hier geschehen sagen kann, aufs Gerathewohl gemacht werden. Es ist klar, dass wenn man ein Salz vor sich hat, dessen Basis und Säure eine Menge von verschiedenen Verbindungsverhältnissen geben, wie diess der Fall mit der Thonerde und Schwefelsäure ist, wovon ausserdem die unlöslichen Verbindungen mit schwefelsaurem Kali geben können, man seine Untersuchungen so einrichten muss, dass man nur eine jede der möglichen Verbindungen nach der anderen bekommt; bei der geringsten Abweichung von diesem Verfahren, welches nur durch Versuche erforscht werden kann, würde man immer auch die nächste Verbindung hervorbringen und dadurch, wie es hier geschehen ist, Gemenge bekommen.

Wittstein[1]) hat die basische phosphorsaure Thonerde untersucht und hat ihre Zusammensetzung mit Rammelsberg's Angabe übereinstimmend = $\bar{\text{Al}}\overset{\therefore\therefore}{\text{P}} + 8\dot{\bar{\text{H}}}$ gefunden. Nachdem sie 24 Stunden lang mit kaustischem Ammoniak digerirt und darauf geglüht worden war, fand er sie nach der Formel $\bar{\text{Al}}^2\overset{\therefore\therefore}{\text{P}}$ zusammengesetzt. Das Ammoniak hatte keine Thonerde aufgelöst. Wurde sie aber vor dem Glühen mit Wasser ausgewaschen, so löste dieses unaufhörlich Phosphorsäure daraus auf, aber er setzte dieses Phosphorsaure Thonerde.

1) Buchn. Rep. Z. R. LXIV, 332.

Auswaschen nicht so lange fort, bis die Auflösung der Phosphorsäure nicht mehr stattfand, so dass das basische Salz, welches dabei gebildet wird und keine Phosphorsäure mehr verliert, noch unbekannt ist. Kochen mit Wasser würde vielleicht rascher zum Zweck führen. $\overline{\dddot{Al}}\,\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}} + 8\dot{\overline{H}}$ ist nicht, wie man dieses geglaubt hat, in Essigsäure unlöslich. Eine Unze Essigsäure von 1,045 specif. Gewicht hatte bei einer 3tägigen Digestion $1\frac{2}{8}$ Gran phosphorsaurer Thonerde aufgelöst. Er zeigt, dass bei der von Will und Fresenius angegebenen Methode zur Analyse von Pflanzenaschen die Thonerde ganz verschwindet, und er hat selbst die Asche von mehreren Bäumen und Sträuchen analysirt und dabei gefunden, dass Kali aus dem phosphorsauren Eisenoxyd merkliche Quantitäten von Thonerde auszieht.

Metallsalze. Eisenjodür. Nachdem Eisenjodür angefangen hat, als inneres Heilmittel in Gebrauch zu kommen, so hat sich die Bereitung und Aufbewahrung desselben solchen Schwierigkeiten unterworfen gezeigt, dass kaum ein Präparat als richtig beschaffen gefunden worden ist. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes schlägt Calloud [1]) vor, dasselbe zu einer jedesmaligen Anwendung frisch zu bereiten, und zwar durch doppelte Zersetzung von 1 Atom schwefelsaurem Eisenoxydul und 1 Atom Jodkalium, welche beide völlig rein sind, das erstere völlig frei von Oxydsalz und das letztere von einem Ueberschuss an Kali. Durch Zusammenreiben von 3 Th. krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls und 4 Th. trocknen Jodkaliums kommt man dem Endzweck hinreichend nahe, und die Einmengung von schwefelsaurem Kali hat durchaus keinen Einfluss.

---

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 496.

Ueber die Cyaneisenverbindungen sind mehrere Arbeiten mitgetheilt worden, von denen die unter Liebig's Leitung von Williamson [1]) ausgeführte die wichtigste ist. Cyaneisenverbindungen.

Der weisse Niederschlag, welcher bei der Destillation von Cyanwasserstoffsäure aus Kaliumeisencyanür mit Schwefelsäure gebildet wird und dessen Zusammensetzung verschieden angegeben war, wurde von Williamson analysirt; er hat dabei Everitt's und Mitscherlich's Analysen bestätigt, nach welchen er aus K€y + 2Fe€y besteht. Er ist also ebenfalls ein Kaliumeisencyanür, worin aber das Cyankalium mit 4 Mal so viel Eisencyanür verbunden ist, wie in dem gewöhnlichen. Wir bedürfen daher eine Nomenclatur für diese Verbindungen, wodurch das ungleiche Zahlenverhältniss zwischen beiden Salzen ausgedrückt werden kann. Williamson bedient sich zu ihrer Unterscheidung einer Nomenclatur, welche unanwendbar ist, indem er das gewöhnliche Blutlaugensalz nach Giessener Weise Ferrocyaneisenkalium und das andere Ferrocyankalium nennt. Es ist ein höchst barbarischer Wortgebrauch, einen Theil des Eisens lateinisch und einen anderen Theil deutsch auszudrücken, was keinesweges mit dem unrichtigen Begriff vertheidigt werden kann, nach welchem der eine Theil als Bestandtheil der Säure und der andere als eigentlich basisch angenommen wird. Verschiedene Verbindungen von Cyanür mit Cyanid.

Die Verbindung K€y + 2Fe€y oxydirt sich in der Luft ziemlich rasch, wobei sie eine blaue Farbe bekommt und gleichzeitig Eisencyanid und Eisenoxyd gebildet werden, wovon sich das letztere auflöst, wenn die Oxydation unter Bedeckung mit Säure geschieht,

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 225.

aber dies findet langsam Statt. Williamson verdünnt, um dies rascher zu bewirken, 1 Th. reiner Salpetersäure mit 20 Theilen Wasser, und erhitzt damit die Verbindung bis zur anfangenden Gasentwickelung, die Flüssigkeit wird dann sogleich vom Feuer genommen und sich selbst überlassen, worauf die Reaction von selbst fortgeht. Die Prüfung, ob diese Operation richtig stattgefunden hat, besteht darin, dass die blaue Verbindung, wenn man sie mit Kalihydrat behandelt, oxydulfreies Eisenoxyd gibt. Ist noch Oxydul darin enthalten, so kann eine neue ähnliche Behandlung mit Salpetersäure die Operation vollenden; enthält dabei aber die saure Flüssigkeit Kaliumeisencyanid, so ist die Behandlung zu weit fortgesetzt worden. Hat sie richtig stattgefunden, so hat die Salpetersäure nur die Hälfte von dem Kalium ausgezogen, dessen Cyan mit dem Eisen in Verbindung zusammengetreten ist, und die neue Verbindung enthält $K + 4F + 6Cy + 4\dot{H}$, was sich zusammenpaaren lässt zu $(KCy + FeCy) + (FeCy + FeCy^3) + 4\dot{H}$, oder wenn man lieber will, zu $(3KCy + FeCy^3) + 2\,(3FeCy + FeCy^3) + 12\dot{H}$. Wir werden weiter unten die Verbindung $3FeCy + FeCy^3$ kennen lernen. Beim Behandeln mit Kali scheidet sich Eisenoxyd ab, und der grösste Theil davon löst sich als Blutlaugensalz davon auf.

Wird die blaue Verbindung noch weiter mit Salpetersäure behandelt, so färbt sie sich grün, und sie ist dann reicher an Cyan, aber sie enthält noch Cyankalium, wiewohl in so geringer Menge, dass es unwesentlich zu sein scheint (1 At. Kalium auf 24 At. Eisen). Die Analysen entsprachen annährungsweise der Formel $5Fe + 7Cy + 5\dot{H}$, was zusammenge-

paart werden kann zu $FeCy + 2FeCy^{3} + 5\dot{H}$, d. h. es enthält auf 1 Atom Eisencyanür doppelt so viel Eisencyanid, wie die grüne von Pelouze untersuchte Verbindung, welche erhalten wird, wenn man Blutlaugensalz in der Wärme durch Chlor im Ueberschuss zersetzt.

Diese Verbindung verliert durch den Einfluss des Lichts Cyan und wird dabei blau. Kali scheidet daraus Eisenoxyd ab und bildet ausserdem damit ein Gemenge von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid.

Turnbull hat in England durch Anwendung von Kaliumeisencyanid und schwefelsaurem Eisenoxydul eine Blaufärbung eingeführt. Die blaue Verbindung, welche auf diese Weise gebildet wird, besitzt eine hohe violettblaue Nüançe und wird *Turnbulls Blau* genannt.

Williamson bereitete und analysirte den Niederschlag mit Kaliumeisencyanid, und fand darin auf 1 Atom Kalium 9,3 At. Eisen. Um ihn völlig frei von Kalium zu bekommen, fällte er ihn aus Eisenchlorür und digerirte ihn dann lange Zeit mit einem Ueberschuss vom Eisenchlorür. Das Product enthielt zwar noch eine Spur von Kalium, aber es bestand im Wesentlichen aus $5Fe + 6Cy$, was $3FeCy + FeCy^{3}$ gibt, und es ist daher ein Eisencyanürcyanid. Diese blaue Verbindung enthält also das Eisencyanür mit nur halb so viel Cyanid verbunden, wie in dem gewöhnlichen Berlinerblau.

Er hoffte, durch Digestion mit Eisenchlorid ein von Cyankalium freies Berlinerblau bereiten zu können, aber dies glückte nicht, und er fand die ältere Erfahrung bestätigt, dass ein kaliumfreies Berlinerblau nur durch Ausfällung von einem Eisenoxydsalze mit

Wasserstoffeisencyanür erhalten werden kann. Das dadurch erhaltene Berlinerblau fand er zusammengesetzt aus $3FeCy + 2FeCy^5 + 20\dot{H}$.

Vermischt man Kaliumeisencyanid mit Schwefelsäure, so entsteht ein grüner Niederschlag, welcher Cyankalium enthält. Wird dieser Niederschlag längere Zeit mit überschüssiger Schwefelsäure gekocht, so färbt er sich blau und enthält dann wenig mehr als eine Spur von Cyankalium (1 Atom Kalium auf 60 Atome Eisen). Er hat die Zusammensetzung von Turnbullsblau, und er besteht aus $3FeCy + FeCy^3 + 13\dot{H}$.

Ich muss hinzufügen, dass die Zusammenpaarungen, welche ich hier zur Erleichterung des Begriffs von der Zusammensetzungsart der analysirten Körper gemacht habe, nicht dem Verf. angehören, welcher sich in den unklaren Formen und Ansichten der Giessener Schule bewegt. Diese interessante Arbeit macht dadurch eine gespannte Aufmerksamkeit erforderlich, um richtig aufgefasst werden zu können.

Verbindung von Berlinerblau mit Ammoniak.

Monthiers [1]) hat ein mit Ammoniak verbundenes Berlinerblau beschrieben, welches er auf folgende Weise bereitet: Man sättigt reine Salzsäure mit Eisen zu Eisenchlorür, setzt kaustisches Ammoniak im Ueberschuss hinzu und filtrirt diese Flüssigkeit durch Papier in einem Trichter, dessen Rohr in eine Lösung von Blutlaugensalz hinabreicht. In dieser bildet sich dann ein weisser Niederschlag, den man auf einem Filtrum sammelt und noch feucht in der Luft blau werden lässt. Dabei entsteht eine Verbindung von Eisencyanür-Cyanid mit Eisenoxyd, die man mit einer Lösung von weinsaurem Ammoniumoxyd über-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 262.

giesst, wodurch sich das Eisenoxyd auflöst mit Zurücklassung von dem Eisencyanürcyanid. Man lässt sie damit einige Stunden lang in einer Temperatur zwischen + 60° und + 80° stehen, filtrirt und wäscht so lange aus, als das Waschwasser noch etwas aufgelöst enthält.

Das so bereitete Berlinerblau ist eine Verbindung von Eisencyanür-Cyanid mit Ammoniak und gibt beim Verbrennen ein völlig alkalifreies Eisenoxyd.

Es besteht nach Monthiers' Analyse, ausgeführt unter Pelouze's Leitung, aus $3FeCy + 2FeCy^3 + 3NH^3 + 9\dot{H}$.

Es gibt bei + 100° eine Spur von Cyanwasserstoffsäure, aber es kann dann bis zu 160° erhitzt werden, ehe es anfängt Ammoniak zu entwickeln. Es ist beständiger als gewöhnliches Berlinerblau, wird zwar, gleichwie dieses, durch kaustische Alkalien zersetzt, aber es zersetzt sich fast nicht durch kaustisches Ammoniak, und man muss es mit einem starken Ammoniak lange Zeit behandeln, wenn eine Wirkung davon bemerkt werden soll. Quecksilberoxyd wirkt eben so schwierig und unvollständig darauf ein. Sein characteristisches Unterscheidungs-Merkmal von gewöhnlichem Berlinerblau besteht in seiner Unlöslichkeit in weinsaurem Ammoniumoxyd, welches das gewöhnliche leicht und sogleich mit violettblauer Farbe auflöst. Monthiers hält seine Bildung davon abhängig, dass der erste Niederschlag, welcher gebildet wird, $FeCy + NH^3$ ist.

Berlinerblau mit Weinsäure und Citronensäure.

Callaud [1]) hat gefunden, dass Lösungen von weinsaurem und citronensaurem Eisenoxyd, wenn sie mit dem Oxyd gesättigt worden sind, gleichwie an-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 182.

dere Eisenoxydsalze, durch Blutlaugensalz gefällt werden. Enthalten sie aber überschüssige Säure, so bleibt die gebildete blaue Verbindung aufgelöst, so dass die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet werden kann, und der Rückstand in Wasser wieder auflöslich ist. Setzt man kaustisches Ammoniak hinzu, so wird die Lösung farblos und sie enthält dann zwei Doppelsalze, welche nicht auf einander zersetzend wirken, nämlich weinsaures oder citronensaures Eisenoxyd-Kali und Cyaneisen-Ammonium.

Weinsäure löst nicht Berlinerblau auf. Setzt man aber zu dem Gemische Ammoniak in kleinen Portionen nach einander, so verändert sich beim Umschütteln die blaue Farbe, welche dann zuerst purpurviolett wird, durch mehr amethystroth, und darauf durch Rosenfarben in blass Rosenroth und zuletzt, wenn noch mehr Ammoniak hinzugekommen ist bis zur Sättigung der Säure, in Weiss. Callaud hat nicht zu bestimmen gesucht, was hierbei vorgeht. Der weisse Körper bekommt in der Luft sowie auch durch einen Zusatz von Weinsäure eine blaue Farbe.

Ist dieser weisse Körper Monthiers' $Fe\mathrm{Cy} + NH^3$? Oder hat die Weinsäure Eisenoxyd aufgelöst und $Am\mathrm{Cy} + 2Fe\mathrm{Cy}$ hervorgebracht, entsprechend der vorhin angeführten weissen Kaliumverbindung? Callaud bezeichnet es als ungewöhnlich, dass, wenn fertig gebildetes weinsaures Ammoniumoxyd das Berlinerblau ohne Zersetzung auflöst, eine Zersetzung dadurch hervorgebracht wird, wenn man zuerst Weinsäure allein zusetzt und diese darauf allmälig in Ammoniumoxydsalz verwandelt.

Kaliumeisencyanür mit Ozon.

Schönbein [1]) hat gezeigt, dass Kaliumeisencya-

1) Poggend. Ann. LXVII, 83, 86. 87.

nur in Auflösung Ozon (hervorgebracht aus feuchter Luft und Phosphor) absorbirt. Die Lösung wird dadurch alkalisch, und nach dem Verdunsten schiessen rothe Krystalle von Kaliumeisencyanid aus einer sehr alkalischen Mutterlauge an. Hängt man einen Krystall von Kaliumeisencyanür in ozonhaltiger Luft auf, so wird die Oberfläche des Krystalls zuerst roth, darauf lockert er sich zu einer rothen feuchten Masse auf, welche aus zerflossenem Kalihydrat und kleinen Krystallen von Kaliumeisencyanid bestehen. Der Krystall verwandelt sich zuletzt ganz und gar darin, wird er aber vorher herausgenommen, so fällt die aufgelockerte rothe Masse von dem Kern des noch unveränderten Salzes ab. Eine sehr schwache Lösung von Kaliumeisencyanür erleidet, wenn man sie in der Luft eine gewisse Zeitlang dem Einfluss des unmittelbaren Sonnenlichts aussetzt, eine ähnliche Veränderung, so dass sich Kali bildet und die Flüssigkeit von Kaliumeisencyanid eine gelbe Farbe bekommt.

Letheby [1]) hat gefunden, dass nicht allein die einfachen Cyanüre, sondern auch die Doppelsalze des Eisencyanids äusserst giftig sind, während dagegen die Doppelsalze des Cyanürs bekanntlich durchaus nicht giftig sind.

Allan [2]) hat gefunden, dass wenn man Chlorzink in Alkohol löst, die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt und die Flüssigkeit gerade bis zur anfangenden Trübung mit Aether versetzt, ein Salz daraus anschiesst, welches aus $ZnCl + 3\dot{Z}n + NH^3 + 2\dot{H}$ besteht. Es ist nach dem Trocknen perlmut- **Basisches Chlorzink-Ammoniak.**

1) Chem. Gaz. Nr. 96, p. 410.
2) Ann. der Ch. und Pharm. LIX, 107.

terglänzend. *Allan* gibt dafür die Formel $\mathrm{Am\,Cl} + 4\dot{Zn} + 2\dot{H}$.

Selenigsaures Zinkoxyd.

Wöhler [1]) hat gefunden, dass sich Zink in einer Lösung von seleniger Säure als Oxyd auflöst, unter Abscheidung von Selen. Wenn sich dann bei gelinder Digestion kein Zink mehr auflöst, so setzt die filtrirte Lösung beim freiwilligen Verdunsten grosse, glänzende, schöne, citronengelbe Krystalle ab, welche sich nicht in der Luft verändern und sich leicht in Wasser auflösen. Sie bestehen aus $\dot{Zn}\ddot{Se} + 3\dot{H}\ddot{Se}$, und sind also vierfach-selenigsaures Zinkoxyd. Der Versuch wurde angestellt, um zu erfahren, ob sich nicht dabei eine unterselenige Säure bilde; aber es konnte keine Spur davon entdeckt werden.

Chromsaures Zinkoxyd.

Im Jahresberichte 1844, S. 173, wurde nach Hermann Kopp angegeben, dass sich beim Auflösen von Zink in Chromsäure ein gelbes Salz bildet, welches mit schwefelsaurer Talkerde vollkommen isomerisch ist. Nachher haben Andere gefunden, dass dies nicht der Fall sei (Jahresb. 1845, S. 180). Dies hat Kopp [2]) zur Prüfung seiner früheren Angabe veranlasst. Er fand, dass die damals angewandte, nach Warrington's Vorschrift bereitete Chromsäure ziemlich viel Schwefelsäure enthalten hatte, so dass das von ihm beschriebene gelbe Salz einem grossen Theil nach aus schwefelsaurem Zinkoxyd bestand, aber zusammenkrystallisirt und gefärbt mit einem entsprechenden Salz von chromsaurem Zinkoxyd, welches 7,1 Proc. vom Gewichte des Salzes ausmachte, und mit diesem in Wasser löslich war. Es kann also nicht in Frage gestellt werden, dass nicht ein solches Salz

1) Privatim mitgetheilt.

2) Ann. d. Chem. u. Pharmac. LXII, 286.

existirt, aber es wird nicht direct aus Chromsäure mit Zinkoxyd hervorgebracht, und eine Methode, dasselbe in reinem Zustande hervorzubringen, ist noch nicht gefunden worden.

Dasselbe gilt ebenfalls von dem von H. Kopp am angeführten Orte beschriebenen krystallisirten chromsauren Kupferoxydsalz.

Schwefelbasisches Cadmiumchlorür.

Reinsch [1]) hat gefunden, dass wenn man Chlorcadmium in starker Salzsäure auflöst und Schwefelwasserstoff hineinleitet, nach einer längere Zeit fortgesetzten Einwirkung ein weisser Körper niedergeschlagen wird, welcher schwefelbasisches Chlorcadmium ist. Es wird durch Wasser zersetzt, welches Chlorcadmium auflöst und Schwefelcadmium zurücklässt.

Zinnchlorid und Doppelsalze davon.

Levy [2]) hat den Wassergehalt im krystallisirten Zinnchlorid untersucht. Er beträgt 5 At. oder 25,77 Proc. Lässt man diese Krystalle im luftleeren Raume über Schwefelsäure stehen, so verlieren sie 3 Atome Wasser, so dass $Sn\text{Cl}^2 + 2\dot{H}$ zurückbleibt, was 12,21 Proc. Wasser enthält.

Das Zinnchlorid vereinigt sich auch, anstatt mit Wasser, mit wasserfreiem Alkohol, und es krystallisirt damit bei 0° in kleinen Prismen, welche im luftleeren Raume getrocknet werden können, nur darf dies nicht zu lange Zeit fortgesetzt werden. Die Krystalle können aus Alkohol umkrystallisirt werden. Ihre Analyse gab ein höchst sonderbares Resultat, nämlich $C^8H^{34}O^5Cl^6Sn^2$, und es sieht aus, als wäre sie mit einem durch die Luft und deren Feuchtigkeit veränderten Product angestellt worden, welches $C^4H^{12}O^2 + Sn\text{Cl}^2$ gewesen wäre, d. h., welches

1) Jahrb. f. pract. Pharm. XIII, 72.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 303.

aus 1 At. Alkohol und 1 At. Chlorid bestanden, sich aber mit Entwickelung von Salzsäure zu oxydiren angefangen und dadurch das Ansehen bekommen hatte, als enthielte es die sonderbare Verbindung $SnCl^3O$.

Lewy hat ferner die Doppelsalze von Zinnchlorid mit den Chlorüren von Kalium, Natrium, Ammonium, Barium, Strontium, Calcium und Magnesium untersucht. Sie wurden sämmtlich aus Lösungen hervorgebracht, welche einen Ueberschuss an Zinnchlorid enthielten, und sind also nicht dieselben Salze, welche Poggiale (Jahresb. 1847, S. 247.) untersuchte; sonderbar genug versuchte Lewy nicht auch diese hervorzubringen. Die drei ersten von den angeführten Doppelsalzen sind schon viel früher von Boullay mit denselben Resultaten untersucht worden. Lewy's Resultate fügen nur noch das hinzu, dass die octaëdrischen Doppelsalze mit Chlorkalium und Chlorammonium wasserfrei sind, dass aber die Doppelsalze mit Chlornatrium und den übrigen vier Chlorüren sämmtlich 5 Atome Wasser enthalten.

Das Bariumdoppelsalz schiesst in Prismen an, gleichwie auch das Strontiumsalz, aber die Prismen des letzteren sind länger und canellirt. Das Calciumsalz krystallisirt in Rhomboedern, welche Würfeln nahe kommen, aber sehr zerfliesslich sind. Das Magnesiumsalz krystallisirt in Rhomboëdern von ungefähr 125°.

Rhodanblei und Rhodankupfer. Bekanntlich hat Völckel zur Vertheidigung seiner theoretischen Ansichten über die Zusammensetzungsart der Rhodanverbindungen erklärt, dass sich Rhodankupfer und Rhodanblei nicht, wie ich angegeben hatte, durch Schwefelwasserstoff in Rhodanwasserstoffsäure und Schwefelmetall zersetzen liessen.

Diese Frage ist von Jamieson [1]) einer förmlichen Prüfung unterworfen worden, wodurch er die Angabe, dass sie sich durch Schwefelwasserstoff zersetzen lassen, vollkommen bestätigt hat.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Gerhardt [2]) hat salpetersaures Kupferoxyd in der Absicht untersucht, um damit einige Angaben von Graham über dieses Salz zu bestreiten. Es ist bekannt, dass dieses Salz in der Kälte mit blauer und beim Erkalten einer in der Wärme gesättigten Lösung mit grüner Farbe anschiesst. Graham hatte in dem ersteren Salze 6 und in dem letzteren 3 At. Wasser gefunden. Gerhardt behauptet, dass das letztere 4 At. Wasser enthalte, und dass es selbst nach dem Schmelzen nicht mehr als 31,6 Proc. Kupferoxyd gibt. Mit 3 At. Krystallwasser würde es 33 Proc. geben.

Basisches salpetersaures Kupferoxyd ist nach Graham's Analyse, womit auch meine Versuche übereinstimmen, $\dot{C}u^3\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$, und es muss dann nach der Rechnung 65,37 Proc. Kupferoxyd geben. Bei meinen wiederholten Versuchen [3]) wurden 65,15 bis 65,6 Proc. Kupferoxyd erhalten, je nach ungleich scharfem Austrocknen. Graham gibt 65,5 Proc. an. Aber keiner stellte einen Versuch an, um Wasser und Salpetersäure besonders zu bestimmen, was, besonders 1811, wo meine Versuche angestellt wurden, eine Unmöglichkeit gewesen wäre.

Gerhardt gibt nun an, dass dieses Salz, wie es auch bereitet worden sein mag, stets einerlei Zusammensetzung hat, dass diese eine ganz andere sei,

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. LVIII, 264.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 178.
3) Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralogi, V, 163.

wie die von Graham und mir gefundene. Das Salz gab bei seinen Versuchen 66,2 Proc. Kupferoxyd, und wurde es durch trockne Destillation zersetzt und die Dämpfe davon durch ein glühendes, mit metallischem Kupfer gefülltes Rohr geleitet, um die salpetrige Säure zu zersetzen, so nahm Chlorcalcium aus den weggehenden Gasen 11,8 bis 12 Proc. an Gewicht des Salzes Wasser auf, woraus er die Zusammensetzung $= \dot{C}u^4 \ddot{\ddot{N}} + 3\dot{H}$ ableitet, welche nach seiner Rechnung 66,3 Procent Kupferoxyd und 11,4 Proc. Wasser gibt.

Die Frage verwandelt sich nun in diese: Kann Kupferoxyd mit Salpetersäure nur ein einziges basisches Salz geben, oder existiren basische Verbindungen mit 2, 3, 4 (und vielleicht mit noch mehreren) Atomen Kupferoxyd, gleichwie dies mit anderen Säuren der Fall ist? Dass Gerhardt das Gegentheil erklärt, bedeutet nicht mehr, als seine übrigen theoretischen Phantasien.

Essigsaures Kupferoxyd.

Roux [1]) hat einige Versuche mit essigsaurem Kupferoxyd beschrieben. Wird das neutrale Salz allmälig bis zu + 160° bis + 180° erhitzt, so verliert es sein Krystallwasser mit sehr wenig von der Säure, und es befindet sich dann in dem Zustande, dass es über + 240° eine krystallisirende Säure gibt. Bei + 330°, ist die Operation beendigt. Die erhaltene Säure ist grün, wird aber durch Rectificationen farblos, und man erhält von ihr ungefähr 32 Proc. vom Gewicht des Salzes.

Roux erhielt kein anderes basisches Salz als $\dot{C}u^3\overline{Ac}$, worin er nur 2, aber nicht 3 Atome Wasser fand, welche nach meinen Versuchen darin enthalten

1) Revue industr. et scient. XXIV, 5.

sind. Er bekam dieses Salz in Gestalt eines schön blauen Niederschlags, als er das neutrale Salz in Alkohol von 0,84 auflöste und die Lösung kochte. Auch dieses Salz enthielt nur 2 Atome Wasser.

Durch Kochen mit Wasser brachte er das braune Salz hervor, aber er fand darin auf 1 At. Essigsäure 24 Atome Kupferoxyd; ich hatte 48 Atome gefunden.

Arseniksaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Damour [1]) hat ein krystallisirtes Salz beschrieben, welches erhalten wird, wenn man basisches arseniksaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak auflöst und daraus krystallisiren lässt. Es ist himmelblau und schiesst in Gestalt eines doppelt geschobenen Prisma's an, hat 3,05 specif. Gewicht, verändert sich nicht in der Luft, und ist unlöslich in kaltem und siedendem Wasser. Es ist aus $\dot{C}u^5\ddot{\ddot{A}}s + 3NH^5 + 4\dot{H}$ zusammengesetzt. Bei + 300° gibt es viel Wasser und Ammoniak, wobei es ziegelroth wird. In noch stärkerer Hitze schmilzt es.

Quecksilbersalze.

Millon [2]) hat eine sehr schöne Arbeit über das Quecksilber und die Salze desselben herausgegeben, aus welcher ich im Vorhergehenden schon Verschiedenes angegeben habe, ich komme nun hier zu den Salzen.

Oxychlorüre von Quecksilber.

Am meisten fesseln die Aufmerksamkeit seine Untersuchungen über die vielen verschiedenen Arten von basischem Quecksilberchlorid, welche nicht bloss nach der ungleichen Anzahl von Quecksilberoxyd-Atomen, die mit 1 Atom Quecksilberchlorid verbunden sind, variiren, sondern auch nach der ungleichen isomerischen Modification des Oxyds selbst. Ich habe schon im Jahresberichte 1846, S. 282, eine kurze

1) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 485.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 333.

Hinweisung auf diese Untersuchung mitgetheilt. 1 At. Quecksilberchlorid vereinigt sich mit 2, 3 und 4 At. Quecksilberoxyd, aber ohne Anwendung grosser Aufmerksamkeit und bestimmter Verfahrungsweisen erhält man sie leicht mit einander gemengt.

Man bereitet eine bei + 15° gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid und eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali, welche bei derselben Temperatur gesättigt aber völlig frei von Sesqui- und neutralem Carbonat ist, weil diese das Product verändern. Das Quecksilberchlorid gibt beim ersten Hinzumischen des neutralen kohlensauren Kali's einen gelben Niederschlag welcher gelbes Oxyd ist, aber durch Vermischung mit dem zweifach-kohlensauren Salze bekommt der Niederschlag einen Stich ins Rothe, und dieser ist so deutlich, dass man die Chloridlösung als das empfindlichste Reagens anwenden kann, um die geringste Uebersättigung mit Kohlensäure in dem neutralen kohlensauren Kali zu entdecken. Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, dass das neutrale Salz reines Oxyd fällt, das zweifach-kohlensaure Salz aber ein basisches Chlorid, welches eine röthere Farbe hat. Bei dieser Fällung mit dem neutralen kohlensauren Alkali entwickelt sich keine Kohlensäure, weil sie von dem Alkali aufgenommen wird, und daher dauert es dann auch nicht lange Zeit, so fängt das neugebildete Bicarbonat an, auch tiefer gefärbtes basisches Chlorid auszufällen. — Aber wir kehren von dieser Abschweifung wieder zurück, welche zeigen soll, warum das Salz völlig zweifach-kohlensaures Kali sein muss.

Ziegelrothes zweifach-basisches Quecksilberchlorid, $HgCl + 2\dot{Hg}$, wird erhalten, wenn man

1 Volum von der oben angeführten Lösung von $\dot{K}\ddot{C}^2$ mit 6—10 Volum von der Chloridlösung vermischt, wohl umrührt und sogleich filtrirt.

Der auf dem Filtrum zurückgebliebene Niederschlag ist ziegelroth und wird von einem nicht krystallinischen leichten Pulver ausgemacht, welches 3—4 Tausendtheile Feuchtigkeit hartnäckig zurückhält, so dass sie erst bei + 140° weggehen. Es besteht aus

	Atome	Procente
Quecksilber	3	85,36
Chlor	2	10,08
Sauerstoff	2	4,56

Aus der filtrirten Flüssigkeit setzen sich dann allmälig rothe Schuppen und darauf Krystallkrusten ab, welche allmälig eine purpurviolette und zuletzt eine braune oder schwarze Farbe annehmen.

Das ziegelrothe basische Chlorid enthält gelbes Oxyd, $a\dot{H}g$, und lässt dieses beim Behandeln mit Kalihydrat zurück.

Wird 1 Volum von der Lösung des Kalisalzes mit 3—4 Volumen von der Chlorid-Lösung vermischt, wohl umgerührt und stehen gelassen, so erhält man zwar im ersten Augenblicke einen lebhaft gelben Niederschlag, aber dieser bekommt sehr bald, besonders, wenn man das Gemisch gut schüttelt, eine lebhaft rothe Farbe, nachher einen Stich in Purpur und zuletzt ins Violette. Er ist dann schwer geworden, so dass er leicht zu Boden fällt, und ist bis zu einem gewissen Grade krystallinisch. Er ist dieselbe Verbindung wie die vorhergehende. Kalihydrat scheidet daraus gelbes Oxyd ab.

Vermischt man 1 Theil von der Kalisalzlösung mit 3 Th. von der Chloridlösung, so sieht man beim hef-

tigen Umrühren mit einem Glasstabe an den Stellen, wo dieser an der Innenseite des Glases hergezogen wird, schwarze Striche sich bilden. Man giesst dann die Masse aus dem Glase, worin der Niederschlag noch dieselbe Natur wie der vorhergehende hat, macht in dem leeren Glase eine neue Mischung in demselben Verhältnisse und schüttelt auch diese heftig durch. Der Niederschlag bekommt dann eine dunklere Farbe. welche bald in glänzend schwarz übergeht. Er ist schwer und daher leicht auszuwaschen. Er ist noch zweifach-basisches Quecksilberchlorid = Hg Cl + 2$\dot{H}g$, aber er enthält jetzt ${}^{b}\dot{H}g$, oder Quecksilberoxyd in der rothen Modification, und lässt beim Behandeln mit Kalihydrat diese Modification zurück. Zum Uebergange in diese bedurfte es nichts mehr, als dass sich bei der ersten Vermischung geringe Spuren davon an dem Glase befestigten, welche dann die neue Bildung bestimmen, darin überzugehen.

Dreifach-basisches Quecksilberchlorid, Hg Cl + 3$\dot{H}g$, wird erhalten, wenn man beide Lösungen zu gleichen Volumen vermischt und dann ruhig stehen lässt. Die Flüssigkeit fängt dann bald an sich zu trüben und sich mit goldglänzenden, dem Musivgold ähnlich aussehenden Schuppen anzufüllen. Lässt man sie zu lange Zeit in der Flüssigkeit liegen, so fangen sie an, eine weniger lebhafte Farbe und selbst einen Stich ins Braune zu bekommen. Werden sie herausgenommen und gewaschen, so erhalten sie sich glänzend, aber die Farbe fängt an, sich ins Graue oder Braune zu ziehen. Beim Waschen mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali lösen sie sich ganz auf. Mit Kalihydrat scheiden sie ${}^{a}\dot{H}g$, oder gelbes Oxyd, ab. Sie bestehen aus

	Atome	Procente
Quecksilber	4	87,065
Chlor	3	7,714
Sauerstoff	4	5,221

Vierfach-basisches Quecksilberchlorid, Hg Cl + 4Ḣg, ist dieselbe schwarze Verbindung, welche erhalten wird, wenn man eine Lösung von dem Chlorid in der Wärme mit so viel Kalihydrat ausfällt, dass dieses nicht hinreicht, alles auszufällen. Wird 1 Volum von der Chloridlösung mit 4 bis 6 Volumen, d. h. mit einem grossen Ueberschuss von der Kalisalzlösung vermischt, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, aber nach einiger Ruhe fängt Kohlensäuregas an sich zu entwickeln, während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine braune Krystallkruste zeigt, die allmälig grösser wird. Sie ist dieselbe Verbindung. Man erhält sie auch aus den Lösungen, welche von den vorhergehenden abfiltrirt sind, wenn man sie sich selbst überlässt. Durch Kochen gebildet wird sie sehr glänzend, und wenn man Lamellen davon unter einem Mikroscope betrachtet, so sind sie mit gelber Farbe durchscheinend. Durch Kalihydrat werden sie zersetzt mit Zurücklassung von *b*Ḣg, oder von rothem Oxyd.

Man hat geglaubt, dass diese Verbindung die Zusammensetzung der vorhergehenden habe, aber Millon's Analysen scheinen auszuweisen, dass sie 1 At. Quecksilberoxyd mehr enthält, wie diese, und dass sie also besteht aus

	Atome	Procente
Quecksilber	5	88,11
Chlor	2	6,26
Sauerstoff	4	5,63

Die vorhergehenden basischen Chlorüre verwandeln sich in dieses, wenn man sie mit siedendem Wasser behandelt, und aus dem Wasser setzen sich beim Erkalten glänzende, dem Musivgold ähnlich aussehende Schuppen ab, welche ebenfalls $Hg Cl + 4\dot{H}g$ sind, aber das Oxyd darin ist $^{a}\dot{H}g$, was sich zu erkennen gibt, wenn man sie durch Kalihydrat zersetzt.

Millon hat ferner ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid und zweifach-chromsaurem Kali beschrieben. Man löst beide Salze zu gleichen Atomgewichten in siedendem Wasser auf, wo dann beim Erkalten das Salz in rothen, sternförmig geordneten, geraden, rhombischen Prismen mit 4seitiger Zuspitzung anschiesst. Das Salz ist $\dot{H}g Cl + \dot{K} \dddot{C}r$. Es kann aus Wasser auskrystallisirt werden, aber Alkohol und insbesondere Aether ziehen das Chlorid vollständig aus, wobei das Salz die Form der Krystalle behält.

Eine Lösung von dem Chlorid in Wasser löst Jod auf, wobei sich ein wenig Quecksilberjodid und Chlorjod bilden. War aber das Chlorid in Alkohol aufgelöst, so wird es völlig in Jodid zersetzt, welches aus dem Alkohol anschiesst, während Chlorjod darin aufgelöst bleibt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd. Man hat im Allgemeinen angenommen, dass die Salpetersäure kein Salz mit 1 Atom Quecksilberoxyd bilden könne, aber Millon hat gezeigt, dass diese Verbindung eine von denen ist, welche am leichtesten erhalten werden können. Man löst Quecksilber oder das Oxyd davon in der Wärme in einem Ueberschuss von Salpetersäure auf und verdunstet die Lösung bis zur Consistenz eines Syrups. Diesen Syrup lässt man dann in einem Exsiccator stehen, bis er anfängt zu

krystallisiren. Wird er dann abgegossen, so besteht das Salz aus $\dot{Hg}\ddot{\bar{N}} + 2\dot{H}$. Lässt man ihn lange Zeit im Exsiccator stehen, so schiessen daraus grosse Krystalle an, welche dasselbe Salz sind, welche aber nach seinen Analysen aus $2\ddot{Hg}\ddot{\bar{N}} + \dot{H}$ bestehen. Zuletzt verwandelt sich der ganze Syrup in eine Krystallkruste von diesem Salze, was aber nur langsam geschieht.

Einfach-basisches salpeters. Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{\bar{N}} + \dot{Hg}\dot{H}$, wird erhalten, wenn man Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht mit einer gleichen Gewichtsmenge Wassers vermischt und dann in der Wärme so lange mit Quecksilber digerirt, als sich von diesem noch etwas auflöst. Beim Erkalten oder einige Zeit nachher schiesst das Salz daraus an.

Zweifach-basisches, $\dot{Hg}\ddot{\bar{N}} + 2\dot{Hg} + \dot{H}$, wird erhalten, wenn man eins der vorhergehenden Salze mit Wasser behandelt und die Säure auswäscht. Dies muss jedoch nur in einem gewissen Grade geschehen, denn wenn die Säure entfernt worden ist, so fängt das basische Salz an zersetzt zu werden, wobei es einen Stich ins Rosenrothe annimmt, und es kann so weit ausgewaschen werden, dass nur noch Quecksilberoxyd übrig ist. Bei + 120° geht das Wasseratom weg, und darauf verändert sich das Salz nicht eher weiter, als über + 250°, in welcher Temperatur salpetrige Säure sich zu zeigen anfängt. Das wasserfreie Salz ist farblos.

Jodsaures Quecksilberoxyd.

Jodsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\ddot{\bar{I}}$, schlägt sich nieder, wenn man eine Lösung von Jodsäure zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd setzt, oder wenn man Quecksilberchlorid und feste Jodsäure erhitzt, bis sich Chlorjod zu entwickeln anfängt. Das

Salz bleibt in krystallinischer Form zurück, und wird zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen, in welchen beiden es unlöslich ist. Beim stärkeren Erhitzen gehen 6 Atome Sauerstoff weg, während sich Quecksilberjodid sublimirt.

Kohlensaures Quecksilberoxyd.

Kohlensaures Quecksilberoxyd. Wird eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in kleinen Portionen nach einander in einen grossen Ueberschuss von aufgelöstem neutralen kohlensauren Alkali getropft, so schlägt sich ein dunkelbraunes kohlensaures Salz nieder, welches völlig amorph ist, sich gut auswaschen lässt, und sich nicht in der Luft oder in einer Temperatur unter + 130° verändert. Es besteht aus $\dot{H}g^4\ddot{C} = \dot{H}g\ddot{C} + 3\dot{H}g$.

Wendet man zu dieser Fällung eine Lösung von zweifach-kohlensaurem Alkali an, so ist der Niederschlag heller gefärbt, fast ocherfarbig, und besteht aus $\dot{H}g^3\ddot{C} = \dot{H}g\ddot{C} + 2\dot{H}g$. Er erhält sich eben so gut, wie der vorhergehende. Aus beiden scheidet Kalihydrat gelbes Oxyd ab.

Oxalsaures Quecksilberoxyd.

Oxalsaures Quecksilberoxyd, $\dot{H}g\dddot{C}$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd, welche mit freier Säure versetzt ist, in eine Lösung von zweifach-oxalsaurem Kali tropft. Es ist ein weisser Niederschlag, welcher auf 2 At. Salz 1 At. Wasser enthält. Das Salz detonirt beim Erhitzen gewaltsam.

Chromsaures Quecksilberoxyd.

Das chromsaure Quecksilberoxyd, welches aus salpetersaurem Quecksilberoxyd durch zweifach-chromsaures Kali niedergeschlagen wird, ist immer $\dot{H}g^3\dddot{C}r = \dot{H}g\dddot{C}r + 2\dot{H}g$. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man gelbes Quecksilberoxyd mit zweifach-chromsaurem Kali kocht.

Kocht man dagegen das rothe Oxyd, $^{b}\dot{Hg}$, mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, bis sich alles Oxyd mit Chromsäure verbunden hat, so erhält man eine Verbindung von reicher roth violetter Farbe, die aber zuweilen braun und matt wird. Beide sind einerlei Verbindung $= \dot{Hg}^4 \dddot{Cr} = \dot{Hg}\dddot{Cr} + 3\dot{Hg}$. Aus der mit diesen Oxyden gekochten Flüssigkeit schiesst beim Erkalten ein Quecksilberoxydsalz an, welches aber nicht untersucht wurde.

Essigsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\,\overline{A}c$; das neutrale Salz scheint die einzige Verbindung zu sein welche die Essigsäure mit dem Quecksilberoxyd gibt. Es bildet weisse Krystallschuppen, welche in der Wärme im luftleeren Raume über Schwefelsäure etwas gelb werden, aber nur an der Oberfläche. Das Salz schmilzt bei $+ 170^0$ und fängt bei $+ 180^0$ an Essigsäure abzugeben, mit Abscheidung von feinen weissen Schuppen, die sich in dem Dampfe condensiren und wieder zurückfallen. Es enthält 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz. Essigsaures Quecksilberoxyd.

Wird die Verbindung $NH^2Hg + 3\dot{Hg}$, mit oder ohne chemisch gebundenem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so verwandelt sie sich sogleich in das bekannte amidbasische schwefelsaure Quecksilberoxyd. Aber wenn man schwefelsaures Quecksilberoxyd in Ammoniak bis zur Sättigung auflöst, und die Lösung über ungelöschtem Kalk oder Kalihydrat im Exsiccator verdunstet, so erhält man je nach ungleichen Umständen verschiedene Verbindungen, welche folgende sein können: $\dot{Hg}\dddot{S} + NH^3$, $\dot{Hg}\dddot{S} + \dot{Hg}NH^3$ und $\dot{Hg}\dddot{S} + \dot{Hg}^2NH^3$. Amidbasische Quecksilbersalze.

Giesst man eine Lösung von Quecksilberchlorid in kaustisches Ammoniak und wäscht den Nie-

derschlag mit siedendem Wasser wohl aus, bis er gelb geworden ist, so erhält man eine Verbindung, welche aus $HgCl + 2\dot{Hg} + HgNH^5$ besteht. Wird er aber nur mit kaltem Wasser ausgewaschen, so bekommt man die chemische Amidverbindung $HgCl + HgNH^2$. Diese beiden Salze sind schon von Kane untersucht worden.

Giesst man aber das Ammoniak in die Lösung des Chlorids, ohne diese ganz auszufällen, so erhält man eine andere Verbindung, welche, gut ausgewaschen, aus $3HgCl + HgNH^2$ besteht.

Vermischt man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit Ammoniak, so dass alles Chlorid ausgefällt wird, das Ammoniak aber nicht im grossen Ueberschuss hinzukommt, so erhält man ein Gemenge von diesen Verbindungen.

Jodsaures Quecksilberoxyd lässt, wenn man es mit kaustischem Ammoniak behandelt, eine Verbindung ungelöst zurück, welche aus $2N\dot{H}^4\ddot{\ddot{I}} + (\dot{Hg}\ddot{\ddot{I}} + 2\dot{Hg} + HgNH^2$ besteht. Sie verträgt bis $+ 180^0$, aber dann wird sie mit einer gewissen Heftigkeit zersetzt, wobei sich Quecksilberjodid sublimirt.

Oxalsaures Quecksilberoxyd lässt, wenn man es auf dieselbe Weise behandelt, ein weisses amorphes Pulver zurück, welches $\dot{Hg}\ddot{C} + 2\dot{Hg} + HgNH^2$ ist, und welches beim Erhitzen explodirt.

Amidbasisches kohlensaures Quecksilberoxyd wird erhalten, wenn man Quecksilberoxyd-Ammoniak mit zweifach-kohlensaurem Alkali behandelt, oder wenn es in Wasser der Einwirkung eines Stroms von kohlensäuregas ausgesetzt wird. Es ist ein blassgelbes Pulver, welches aus $\dot{Hg}\ddot{C} + 2\dot{Hg} + HgNH^2 + \dot{H}$ besteht. Das Wasser geht erst zwischen $+ 130^0$

und + 145° weg, so dass es wasserfrei und tiefer gelb wird. Zwischen + 180° und + 200° geht noch mehr Wasser weg und es wird dann der Geruch nach Ammoniak bemerkbar, indem es sich sehr tief gelb. färbt. Er hält die Kohlensäure zurück, aber diese wird dann nicht mehr durch Säuren ausgetrieben. Salzsäure ist die einzige Säure, welche darauf wirkt. Sonderbar genug hat Millon dieses Product nicht genauer untersucht, welches allem Anschein nach $\dot{H}g\bar{C} + Hg^3N$ ist, analog der Mitscherlich'schen Verbindung von Quecksilberchlorid mit Stickstoffquecksilber.

Millon hat ausführlich die Anwendung seiner in Jahresberichte 1847, S. 202, angeführten Idee mitgetheilt, die basischen Salze als neutrale zu betrachten, auf die Weise, dass er in den Quecksilbersalzen z. B. 3 Atome Quecksilberoxyd so vereinigt, dass sie nur 1 Atom ausmachen, welches aus Hg^3O^3 besteht. Phantasiespiele dieser Art können nur als ein wissenschaftliches Gaukelspiel betrachtet werden, welches keine Aufmerksamkeit verdient.

Quecksilbercyanid mit Chlor.

Bouis [1]) hat den öläbnlichen Körper untersucht, welcher gebildet wird, wenn man eine gesättigte warme Lösung von Quecksilbercyanid in eine mit Chlor gefüllte Flasche giesst, und diese dann dem Einfluss des Sonnenlichts aussetzt. In der Flüssigkeit werden dann Quecksilberchlorid und Chlorammonium gebildet. Das abgeschiedene Oel, welches schon früher von Gay-Lussac und Serullas bemerkt worden ist, hat einen ätzenden Geschmack und einen scharfen Geruch, welcher die Augen zu Thränen reizt. Bouis gibt $CyCl^2 + CCl^3$ als Zusammen

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 278.

setzung desselben an, d. h. es besteht aus 1 At. Chlorcyan und 1 At. Oxalchlorid. Durch Salpetersäure wird es auf die Weise oxydirt, dass 2 At. davon 1 At. Sauerstoff aufnehmen, und aus $2C€Cl^3$ scheinen dabei $3C€l$ + $\dot{C}$ zu entstehen. Das oxydirte Product könnte man als ($€y€l^2 + 2C€l$) + ($€y€l^2 + \dot{C}C€l$) betrachten. Von Ammoniak wird es zerstört, wobei Oxalchlorid abgeschieden wird.

Schwefelbasisches schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Jacobson [1]) hat die Zusammensetzung des schwefelbasischen schwefelsauren Quecksilberoxyds untersucht. Er vermischte eine klare Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit einer gesättigten Lösung von Wasserstoffsulfid in Wasser, so lange dadurch noch ein Niederschlag entstand. Er war farblos und liess sich gut auswaschen. In der Wärme bekam er einen schwachen Stich ins Gelbe. Er besteht nach Jacobson's Analyse aus $\acute{H}g + \dot{H}g^2\ddot{\ddot{S}}$, so dass er also ein basisches schwefelsaures Salz enthält, welches noch nicht für sich dargestellt ist.

Platincyanverbindungen. Kalium-Platincyanür.

Ueber verschiedene Verbindungen des Platins mit Cyan und die Doppelsalze davon haben Knop und Schnedermann [2]) Untersuchungen mitgetheilt.

Kalium-Platincyanür, $K€y + Pt€y$, wird nach ihnen am besten auf die Weise erhalten, dass man Platincyanür auf gewöhnliche Weise bereitet, dasselbe dann mit heissem Wasser übergiesst und so lange Cyankalium (wozu sich das nach Liebig's Methode dargestellte sehr gut anwenden lässt) hinzusetzt, bis sich alles zu einer etwas gelblichen Flüssigkeit aufgelöst hat, welche filtrirt und verdunstet wird. Nachdem man auf diese Weise so viel Salz krystallisirt

---

1) Poggend. Ann. LVIII, 410.

2) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 461.

erhalten hat, als man bekommen kann, so verwendet man die Mutterlaugen von den Krystallisirungen und Umkrystallisirungen zur Bereitung von Platincyanür auf folgende Weise: die Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt und dann verdunstet. Cyankalium und Chlorkalium werden dabei durch Schwefelsäure zersetzt, und wenn diese anfängt concentrirt zu werden, so hat sich das Platincyanür fast ganz aus der Säure abgeschieden. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, nimmt das gelbe, etwas schleimige Cyanür auf ein Filtrum und wäscht es gut aus. Es hält noch ein wenig Cyankalium gebunden zurück, welches nicht ausgewaschen werden kann, weshalb es am besten zu einer neuen Bereitung von Kalium-Platincyanür verwandt wird, indem man es mit Unterstützung von Wärme in Cyankalium auflöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet.

Das nach der eben angeführten Methode bereitete Platincyanür ist in feuchtem Zustande schwefelgelb, schrumpft aber beim Trocknen sehr zusammen, und wird dabei rothbraun. Es hat dann einen glasigen Bruch, ist in dünnen Splittern durchscheinend mit rother Farbe. Das Pulver ist schwefelgelb. Frisch gefällt löst es sich in Ammoniak. Platincyanür.

Das Kaliumplatincyanür löst sich, wie andere Doppelcyanüre, in concentrirter Schwefelsäure auf; setzt man aber ein wenig Wasser hinzu, wodurch sich die Masse erhitzt, oder erwärmt man die Lösung auf andere Weise, so wird das Cyankalium mit Entwickelung von Kohlenoxydgas zersetzt, und Platincyanür abgeschieden. Mischt man aber die Flüssigkeit auf einmal zu so viel Wasser, dass sie sich nicht merklich mit diesem erhitzt, so bleibt das Salz unzersetzt und die verdünnte Lösung klar. Der Kaliumgehalt in

diesem Platincyanür ist nicht gross. Im reinen Zustande würde das Cyanür 79,1 Platin geben, aber dieses gab nur 76 Proc. Der Kaliumgehalt scheint also fast ganz unwesentlich zu sein.

Kalium-Platinsesquicyanür.

Sie bemerken, dass wenn man das Kaliumplatincyanür gehörig frei von allem kohlensaurem Kali bereitet, daraus das Kalium-Platinsesquicyanür, 2K€y + Pt€y³, auf die Weise daraus bereitet werden kann, dass man Chlor in die Lösung leitet, welches im Ueberschuss hinzukommen kann, ohne dass es für das neu gebildete Salz nachtheilig ist. War aber kohlensaures Kali vorhanden, so entsteht unterchlorigsaures Kali, welches durch seinen Sauerstoff zerstörend darauf wirkt.

Kalium-Platincyanid.

Kalium-Platincyanid, K€y + Pt€y², wird erhalten, wenn man Kalium-Platinsesquicyanür in bis fast zum Sieden erhitztem Königswasser auflöst, und die Lösung dann im Wasserbade bis zur Krystallisation verdunstet. Dieses früher unbekannte Salz hat eine solche Neigung grosse Krystalle zu bilden, dass man diese, wenn der Versuch nicht gar zu sehr im Kleinen geschieht, von dem Umfang eines Kubiczolls erhalten kann. Die Krystalle sind gelb, bis schwefelgelb, und sie bilden mehr oder weniger dicke rhomboedrische Tafeln mit schief angesetzten Kantenflächen, oder flache rhomboedrische Prismen mit schief angesetzten Endflächen. Es ist eine Zeichnung und Beschreibung von Naumann hinzugefügt worden. Das Salz enthält 7,4 Proc. oder 2 At. Wasser, welches in der Luft durch Verwittern bald weggeht.

Ammonium-Platincyanür.

Ammonium-Platincyanür, Am€y + Pt€y, wird erhalten, wenn man das auf nassem Wege bereitete (S. oben) Platincyanür noch feucht in einer starken Lösung von Cyanammonium auflöst und die

Lösung verdunstet. Das Salz ist farblos, krystallisirt in derselben Form wie das entsprechende Kaliumsalz und hat auch denselben blauen Schimmer in der Richtung der Achse der Krystalle. Es ist ferner eben so leicht löslich und enthält auch 3 Atome Wasser, welche durch Verwittern einem Theil nach weggehen und bei + 100° bis + 120° ganz ausgetrieben werden.

Verbindungen von Doppelcyanüren mit Ammoniak.

Die Eigenschaft des Platincyanürs, sich mit Ammoniak zu vereinigen zu $\mathrm{Pt\,Cy} + \mathrm{NH^3}$, behält es auch in seinen Verbindungen mit anderen Cyanüren, so dass, wenn diese mit Ammoniak behandelt werden, jedes Atom Platincyanür 1 Aequivalent Ammoniak bindet, mit oder ohne Krystallwasser.

Sie haben einige solcher Verbindungen dadurch hervorgebracht, dass sie Ammoniak mit solchen Metallsalzen vermischten, welche nicht dadurch gefällt werden, und dann eine Lösung von Kalium-Platincyanür zur Ausfällung hinzusetzten.

Nickel - Platincyanür - Ammoniak, $\mathrm{Ni\,Cy} + \mathrm{Pt\,Cy\,NH^3} + \dot{\mathrm{H}}$, bildet violette, nadelförmige Krystalle oder krystallinische Körner. Beim Austreiben des Wassers wird es lebhaft rothbraun.

Kobalt - Platincyanür - Ammoniak, $\mathrm{Co\,Cy} + \mathrm{Pt\,Cy\,NH^3}$, ist ein fleischrothes Krystallpulver, ohne Wasser. Bei 160° verliert es einen Theil Ammoniak und wird blau.

Zink-Platincyanür-Ammoniak, $\mathrm{Zn\,Cy} + \mathrm{Pt\,Cy\,NH^3} + \dot{\mathrm{H}}$, schiesst aus den vermischten Lösungen in grossen, fast farblosen Krystallen an, welche nur einen Stich ins Gelbgrüne haben. Die Krystalle verwittern etwas im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Kupfer - Platincyanür - Ammoniak, $\mathrm{Cu\,Cy} +$

$PtCyNH^3 + \dot{H}$, schiesst aus einem Gemisch nach einigen Stunden in dunkelblauen Nadeln an, welche Krystallwasser enthalten, wovon über Schwefelsäure nur 1 Atom zurückbleibt, worauf das Salz eine hellere blaue Farbe hat.

Silber - Platincyanür - Ammoniak, $AgCy + PtCyNH^3$, fällt theils in Krystallschuppen nieder, theils schiesst es allmälig in Nadeln an und ist fast farblos mit einem Schimmer ins Gelblich-Fleischrothe. Es löst sich nicht in Wasser, schwierig in warmem kaustischem Ammoniak, verändert sich nicht durch siedende verdünnte Säuren, und entwickelt Ammoniak und den Geruch nach Cyan beim Erhitzen. Setzt man es unter Wasser der Einwirkung von Chlor aus, so geht die Farbe an der Oberfläche durch Grün in Blau und zuletzt in Schwarz über.

Antimonsalze. Bei der Versammlung der französischen Academie der Wissenschaften am 12ten Oct. 1846 theilte Peligot eine Uebersicht der von ihm untersuchten Antimonoxydsalze mit, deren nähere Beschreibung also in Zukunft zu erwarten sein dürfte, nämlich schwefelsaure Salze: $\dddot{Sb}\dddot{S}^4 + \dot{H}$, $\dddot{Sb}\dddot{S}^2$, $\dddot{Sb}\dddot{S}$, $\dddot{Sb}^2\dddot{S}$: andere Salze: $\dddot{Sb}^2\ddot{\ddot{N}}$, $\dddot{Sb}\dddot{C}^2 + \dot{H}$, $3\dot{K}\dddot{C}^2 + \dddot{Sb}\dddot{C} + 8\dot{H}$, $\dddot{Sb}\ddot{\ddot{Tr}}^4 + 9\dot{H}$, $\dddot{Sb}\ddot{\ddot{Tr}}^2$, $\dot{K}\ddot{\ddot{Tr}}^2 + \dddot{Sb}\ddot{\ddot{T}}^2 + 4\dot{H}$.

Der Zweck der Zusammenstellung dieser Zusammensetzungen war damit darzulegen, dass diese Verbindungen nicht mit einem von mir aufgestellten Gesetze übereinstimmen, welches das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff sowohl der Säure als auch der Base in Salzen betrifft, dass aber, wenn man das Antimonoxyd als aus einem eigentlichen Radical, dem Antimonyl $= Sb^2O^2$ (Vergl. Jahresb. 1846, S. 162) zusammengesetzt betrachte, die Verbindungsweise

mit dem angeführten Gesetze übereinstimme; aber er fügt zuletzt hinzu, dass die Theorie vom sauerstoffhaltigen Radicalen nur dann anwendbar sei, wenn dieses Gesetz existire.

Wir wollen dieses Gesetz in Betrachtung ziehen: Nach den ersten Reihen meiner Untersuchungen über bestimmte Proportionen stellte ich 1811 nach den gesammelten Thatsachen das empirische Gesetz auf, dass, wenn sich zwei oxydirte Körper vereinigen, *so ist der Sauerstoff in beiden entweder gleich, oder in dem einen ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von dem Sauerstoff des andern.* Unter der ziemlich grossen Anzahl von Analysen, welche ich im Laufe einiger Jahre ausführte, zeigten sich nur ein Paar Ausnahmen davon, nämlich in den basischen salpetersauren Salzen von Kupferoxyd und Bleioxyd. Als ich dann in Betracht zog, dass Ammoniak schwerlich eine, gleich Kali und Natron, zu Metall reducirbare Basis sein könne, ohne Sauerstoff zu enthalten, so hielt ich das neue Gesetz für hinreichend entschieden, um darauf die Ansicht gründen zu können, dass der Stickstoff ein Oxyd vom Wasserstoff sei, und dadurch wurden die Ausnahmen mit dem Gesetz consequent. Versuche von H. Davy, welche darauf hindeuteten, dass Kalium aus dem Ammoniak mehr Wasserstoff entwickelt, als es enthält, wobei der Stickstoff als verschwunden angesehen wurde, schienen das Gesetz zu bestätigen, welches also eine gewisse Wichtigkeit zu bekommen schien. Wir wissen jedoch nun, dass diese Anwendung unrichtig war, wiewohl es nach dem damaligen Zustande der Wissenschaft noch nicht möglich war, dies einzusehen. Darauf folgten in der Ordnung des Plans, welchen ich mir für meine Arbeit vorgesteckt hatte, Analysen

der Phosphorsäure und Arseniksäure, so wie auch der Salze von diesen Säuren, wobei es sich zeigte, dass das Verhältniss des Sauerstoffs in der Base zu dem der Säure wie 2, 3 und zuweilen wie 4 zu 5 war. Da fiel das Gesetzt. Aber dieses Fallen geschah nicht mit Lärm, denn unterdessen hatten sich die atomistischen Ideen entwickelt, und es stellte sich heraus, dass wenn sich Atome von verschiedenen Oxyden nach den gewöhnlichen Vereinigungsgesetzen verbinden, das Gesetz ausdrückte, was in der grösseren Anzahl von Fällen stattfindet; dass aber auch in mehreren Fällen Abweichungen davon vorkommen müssen, deren Ursache nun klar und deutlich wurde. Mehr als 30 Jahre sind verflossen, seitdem der angeführte Satz von der Eigenschaft eines Naturgesetzes zu einem empirischen Ausdruck von dem übergegangen ist, was in der grösseren Anzahl von Fällen stattfindet, während Peligot ihn nun wieder als ein Gesetz anführt, um den Satz zu unterstützen, dass das erste Oxyd von gewissen Metallen als ein metallisches, zusammengesetztes Radical betrachtet werden müsse, ein Satz, der niemals das Bürgerrecht in der Wissenschaft erlangen wird, so lange noch ein Schimmer von Logik darin übrig ist.

Basisches Antimonjodid. Buchner d. J. 1) hat gezeigt, dass das gelbe Pulver, welches beim Behandeln von pulverisirtem Antimonjodid mit Wasser abgeschieden wird, und welches Brandes und Böttger für Sb^2I hielten, dasselbe basische Jodid ist, welches Stein (Jahresb. 1845, S. 243) durch Vermischen von weinsaurem Antimonoxyd-Kali mit Jodtinctur krystallisirt erhalten hatte.

1) Buchn. Repert. 2 R. XLIII, 358.

Peligot [1]) hat den im vorigen Jahresberichte, S. 265, angeführten Beobachtungen über Chromchlorid noch einige andere hinzugefügt, welche eigentlich keine neue Thatsachen enthalten, die aber eine Bestätigung seiner Ansicht bezwecken, dass $\mathrm{CrCl^3} + 2\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{r}$ als $\mathrm{CrO^2Cl}$, d. h. als Chromoxyd angesehen werden müsse, worin 1 Atom Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist, und $2\mathrm{CrCl^3} + \ddot{\mathrm{C}}\mathrm{r}$ als $\mathrm{CrOCl^2}$ oder als ein Oxyd, worin 2 Atome Sauerstoff durch Chlor ersetzt sind, oder vielleicht lieber noch, als ein Chlorid, worin 1 Aequivalent durch Chlor durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt ist. Es ist nur ein Phantasiespiel zu Gunsten der metaleptischen Ansichten, nach denen es keine Ungereimtheit sein würde, 5 Atome Chrom, $\mathrm{Cr} + 3\mathrm{Cr}$, für ein Oxyd, Sulfuret oder Chlorid anzusehen, worin 3 Atome Sauerstoff, Schwefel oder Chlor durch 3 Atome Chrom ersetzt sind. Basisches Chromchlorid.

Einige andere Untersuchungen, welche die Schwerlöslichkeit von $\mathrm{CrCl^3}$ bestätigen, beschliessen die Abhandlung.

Chemische Analyse. Analyse der Luft und Gemenge von brennbaren Gasen.

Ich führte S. 54 an, dass Bunsen zu der von ihm und Playfair gemeinschaftlich ausgeführten Analyse des Hohofengases eine Verbrennungsmethode dieser Gase mit Sauerstoff angewandt habe, welche sehr wenig zu wünschen übrig zu lassen scheine. Ich will hier eine kurze Darstellung der Methode geben.

Man wendet dazu ein Glasrohr an, welches 18—19 Zoll lang ist, 0,6 Zoll inneren und 0,8 Zoll äusseren Durchmesser hat. Das eine Ende des Rohrs ist zugeschmolzen und dabei sind zwei Platindrähte von der Dicke eines Pferdehaars auf die Weise eingeschmolzen, dass zwischen ihnen in dem Rohre ein

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 294.

elektrischer Funken überspringen kann. Das Rohr ist aussen auf einer Seite in Millimeter getheilt. Zu diesem Zweck wird es aussen mit Wachs und ein wenig Terpenthin überzogen, worin die Theilung mit einer zuverlässigen Theilungsmaschine gemacht wird, so dass der Stich durch das Wachs geht und das Glas entblösst. So getheilt wird es in einen Cylinder von Blei, auf dessen Boden ein schwach erwärmtes Gemisch von Flussspath und concentrirter Schwefelsäure Fluorwasserstoffsäure entwickelt, eingesenkt und 10 bis 15 Minuten lang darin gehalten. Bekanntlich gibt die Aetzung mit der gasförmigen Säure opake Striche, welche leicht abgelesen werden können, während dagegen die flüssige Säure polirte und daher schwieriger sichtbare gibt.

Der Inhalt des Rohrs wird darauf in der Art bestimmt, dass man ein kleines genau bestimmtes Maas Quecksilber mit der Vorsicht hineingiesst, dass sich zwischen dem Rohre und dem Quecksilber keine Blasen bilden, und den Standpunkt nach Millimeter-Längen aufzeichnet. Damit wird so lange fortgefahren, bis das Rohr getheilt ist. Nach den aufgezeichneten Standpunkten für jedes neu hinzugekommene Maas Quecksilber macht man dann eine Corrections-Tabelle, welche den Werth in Volumen für jedes Millimeter auf der Graduirung angibt, wodurch die Folgen der inneren Ungleichheiten im Durchmesser des Glasrohrs berichtigt werden.

Beim Ablesen des Quecksilber- oder Gas-Volums findet es immer statt, dass das Quecksilber eine convexe Oberfläche hat, welche nach dem ungleichen Durchmesser des Rohrs verschieden ist, und der dadurch veranlasste Fehler beim Ablesen lässt sich nach keiner allgemeinen Formel berechnen. Bun-

sen's Methode, diesen Fehler zu berichtigen, besteht darin, dass er von der Höhe der Erhabenheit abliest, dann zwei oder drei Tropfen von einer schwachen Lösung von Quecksilberchlorid hineinbringt, wodurch die Repulsion zwischen dem Quecksilber und dem Glase verschwindet und die Oberfläche eben wird. Er liest dann wieder ab, um zu erfahren, wie viel von dem Volum des Gases hinzugefügt oder von dem Volum des Quecksilbers von dem Resultat abgezogen werden muss, welches das Ablesen von der convexen Oberfläche gegeben hat. Diese Versuche ein oder ein Paar Mal gut gemacht, gelten für alle Theile des Rohrs gleich, und sie zeigen die Correction, welche nach der Tabelle für das Ablesen von der Höhe der Convexität des Quecksilbers gemacht werden soll. Um den Fehler in dem Ablesen zu vermeiden, welcher dadurch entsteht, dass man das Auge zu hoch oder zu niedrig hält, ist das Rohr mit einem kleinen Spiegel versehen, welcher sich auf und nieder schieben lässt, und den man bis zu der Höhe hinaufschiebt, wo das Ablesen geschehen soll. Wenn man dann beim Ablesen das Auge so hält, dass der Strich, welcher die Convexität im Spiegel berührt, die Oeffnung in der Iris mitten durch zu theilen scheint, so ist alle Parallaxe vermieden. Die Höhe der Quecksilbersäule im Innern des Rohrs wird mit der Millimeter-Graduirung an dem Rohre gemessen, und durch Erhöhung oder Senkung des Rohrs, d. h. durch Verlängerung oder Verkürzung der Säule, bekommt man die Convexität des Quecksilbers genau einem Abtheilungsstrich entsprechend. Bunsen erinnert an die Nothwendigkeit, Gasblasen zwischen dem Rohr und dem Quecksilber zu vermeiden, und schreibt dazu die gewöhnliche Methode vor, welche darin be-

steht, dass man das Quecksilber durch ein langes Trichterrohr, welches nach unten hin fein ausgezogen ist, und welches bis auf den Boden des Rohrs hinabreicht, in das inwendig wohl gereinigte und getrocknete Rohr giesst, wodurch das Quecksilber langsam von unten aufsteigen und die Luft vor sich her verdrängen muss.

Beim Abbrennen von Gasgemengen in dem Rohre darf die untere Oeffnung desselben nicht frei sein, weil durch die Explosion leicht Theile von dem Gase herausgeworfen werden können. Diese Oeffnung wird auf folgende Weise verschlossen: Ein völlig ebenes und nicht gar zu dünnes Stück Kautschuck wird auf den Boden des Quecksilbersgefässes gelegt und die untere Oeffnung des Rohrs während der Verpuffung stark darauf gedrückt gehalten. Um die Gasblasen zu vermeiden, welche mit dem Kautschuck in dem Quecksilber niedergeführt sind und sich dann dem Gase in dem Rohre zumischen können, wird das Kautschuck in eine Lösung von Quecksilberchlorid getaucht, ehe man es in das Quecksilber einbringt, wodurch es sich mit einer Schicht von Chlorür bedeckt, und dieses bewirkt, dass das Quecksilber sich vollkommen dicht an seine Oberfläche legt, besonders wenn man das Kautschuck langsam in das Quecksilber hinabdrückt.

Wenn durch die Verbrennung Stoffe gebildet werden, deren Volum durch Wegnahme mit Reagentien bestimmt werden soll, so werden diese in fester Form angewandt, indem man sie in eine Kugelform giesst, z. B. in die gewöhnliche für Pistolenkugeln, wobei man in die geschmolzene Masse einen am Ende gebogenen feinen Klavierdraht von Eisen einsticht, um den man die Kugel erstarren lässt. Chlorcalcium wird auf diese

Weise für die Aufnahme von Wasser und Kalihydrat für Kohlensäuregas angewandt. Wenn diese Kugeln für ihre Anwendung aufbewahrt werden müssen, so geschieht dies in einem Glase mit einem eingeschliffenen und schwach mit Talg bestrichenen Stöpsel. Bei der Anwendung führt man sie mittelst des Drahts durch das Quecksilber in dem Rohre hinauf bis über die Oberfläche desselben. Aber der Draht wird dabei mit einer Luftschicht umgeben, durch welche allmälig im Innern des Rohrs an der Oberfläche desselben Luft hinauf gesogen werden kann. Dies muss dadurch vermieden werden, dass man den Draht, ehe er in das Quecksilber eingeführt wird, völlig metallisch macht und an der Oberfläche mit ein wenig kaliumhaltigen Quecksilber amalgamirt, und dadurch, dass man das freie Ende desselben, so lange die Kugel in dem Rohre ist, unter die Oberfläche des Quecksilbers gedrückt erhält.

Wenn es erforderlich ist, vor dem Verbrennen einen Gehalt an Kohlensäure in dem Gase zu bestimmen, so ist es leicht der Fall, dass, nachdem die Kugel von dem Kalihydrat wieder herausgezogen ist, ein wenig Kalihydrat an der Innenseite des Glases haftet, welches, wenn man die Verpuffung in demselben Rohre machen wollte, einen Theil von der durch die Verbrennung gebildeten Kohlensäure absorbiren könnte. Daher ist es am besten, die erste Kohlensäuregas-Bestimmung in einem besonderen graduirten Rohre zu machen, und das Gas dann daraus in das Verpuffungsrohr überzuführen.

Ist Elayl- oder ölbildendes Gas in einem Gas vorhanden, welches abgebrannt werden soll, so ist es immer schwierig, das Resultat mit Sicherheit zu berechnen. Es muss daher vorher durch solche Körper

daraus entfernt werden, von denen es absorbirt wird. Ich habe schon S. 68 angeführt, wie Bunsen die Quantität desselben bestimmt, nämlich durch Hindurchleiten des Gases durch Antimonchlorid. Aber es können Fälle vorkommen, in welchen sich diese Methode nicht anwenden lässt, sondern das Gas aus dem Rohre aufgesogen werden muss.

Er bereitet dann durch Vermischen der Pulver von verkohlten und unverkohlten Steinkohlen, wie für die Kohlenleiter in den Bunsen'schen Säulen, eine an einem Platindraht befestigte Kugel, und glüht diese in einer Löthrohrflamme durch; darauf lässt man sie eine Lösung von Zucker einsaugen und erhitzt sie, nachdem das Wasser durch die Hitze ausgetrieben ist, im Reductionsfeuer der Löthrohrflamme, bis der Zucker darin vollkommen verkohlt ist. Diese Kugel lässt man dann ½ Gramm von einem Gemisch von 1 Th. wasserfreier und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure einsaugen, welches davon eingesogen wird, ohne dass sie an der Oberfläche feucht wird. Führt man sie dann in das Gas, so absorbirt sie das Elaylgas. Zeigt sie nach dem Herausnehmen noch ein Rauchen, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt, so hat sie eine hinreichende Quantität Schwefelsäure enthalten, um alles Elaylgas zu absorbiren, indem das Rauchen einen Ueberschuss an Schwefelsäure ausweist. Aber bei dieser Absorption dunstet wasserfreie Schwefelsäure in dem Gase ab, und nicht selten bildet sich auch ein wenig schweflige Säure, welche beide entfernt werden müssen. Dies geschieht mit einer anderen Kugel, gegossen aus Gyps, welcher mit braunem Bleisuperoxyd vermischt ist, welche man beim Formen an einen Draht von Eisen oder Platin befestigt. Nachdem diese gehörig von hygroscopischer

Feuchtigkeit befreit worden ist, wird sie in das Gas eingeführt. Die Schwefelsäure vereinigt sich mit dem Wasser des Gyps und die schweflige Säure mit dem Bleisuperoxyd, so dass beide absorbirt werden.

Um die Sicherheit dieser Methode zu prüfen, welche hauptsächlich auf Volum-Veränderungen des Gases und deren Messung beruht, so hat Bunsen eine Menge von Analysen von atmosphärischer Luft angestellt, deren Einzelnheiten er angegeben hat, und deren Variationen erst auf die Zehntausendtheile fallen. Diese Variationen im Sauerstoffgehalt machen 20,81 bis 20,95 vom Volum der Luft aus, nachdem Kohlensäuregas und Wassergas abgerechnet worden sind. Ein grösserer Durchmesser, als 0,6 Zoll, gab dasselbe Resultat, wie das, welches bei diesem erhalten wurde.

Nachdem ich nun Bunsen's Methode angegeben habe, um diese Untersuchungen auszuführen, würde es mich über die gebührenden Grenzen dieses Berichts führen, wenn ich auch die Einzelheiten seiner Methode mittheilen wollte, nach welcher er die Resultate der Verbrennungsversuche von Gemengen von Stickgas, Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas (CH^4) und Kohlenoxydgas mit Sauerstoffgas berechnet. In dieser Beziehung muss ich die Leser, welche Anwendung davon machen wollen, auf Bunsen's und Playfair's S. 54 citirte Abhandlung verweisen.

Bestimmung des Stickstoffgehalts.

Erdmann und Marchand [1]) haben auf die Vorsichtsregeln aufmerksam gemacht, welche beobachtet werden müssen, wenn man bei Verbrennungsversuchen den Stickstoffgehalt durch unmittelbare Reduction und Aufsammeln des Gases zum Messen bestimmen will, besonders bei solchen Körpern, worin der Stick-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 151.

stoff sich schon im oxydirten Zustande befindet, wie z. B. in den gepaarten Salpetersäuren. Die hauptsächlichste Vorsichtsregel liegt darin, dass man vor das Gemisch mit Kupferoxyd eine Schicht von reinem Kupferoxyd legt, vor dieses eine ¾ Zoll lange Schicht von durch Wasserstoff aus dem Oxyd reducirtem Kupfer, und vor diese wieder 5 Zoll lang, blanke Drehspäne von metallischem Kupfer, über welche die Gase geleitet werden, während man die Masse glühend erhält. In Betreff der übrigen, dahin gehörigen Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen, welche zum Zweck hat, darzulegen, dass die ihnen eigenthümliche Modification von Dumas' Methode zur Bestimmung des Stickstoffs eben so sichere Resultate gibt, wie wenn man den Stickstoff in Ammoniak und dieses in Platinsalmiak verwandelt, oder wie die sogenannte Will'sche Methode.

Sie ziehen es vor, zum Austreiben der letzten Spur von Stickgas zweifach-kohlensaures Natron, anstatt kohlensaures Bleioxyd, anzuwenden, ungeachtet der grossen Menge von Wasser, welche das Natronsalz gibt, weil das Bleiweiss essigsaures Bleioxyd enthalten kann. Dabei dürfte jedoch die Frage gestellt werden müssen: Ob nicht in Fällen, wie diese, das kohlensaure Bleioxyd besonders zu diesem Endzweck auf nassem Wege und mit der Vorsicht zu bereiten sei, dass so etwas nicht stattfinden kann?

Melsens [1]) hat einige Bemerkungen über denselben Gegenstand mitgetheilt, welche hauptsächlich den Zweck haben, die Vorsichtsmaasregeln zu bestimmen, welche er beobachtet, und in Betreff welcher ich auf seine Angaben hinweisen muss.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 153.

Kemp [1]) macht darauf aufmerksam, dass es bei der Will'schen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs zuweilen geschieht, dass bei der Vereinigung des Natrons mit der Kohlensäure in dem hinteren Theile des erhitzten Rohrs so viel Wasser frei und von dem vorderen Theile aufgenommen wird, dass dieser breiähnlich und vorgeschoben wird, oder sonst den Weg für das sich entwickelnde Gas verstopft. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes räth er daher an, anstatt 1 Theil Natronhydrat und 2 Th. Kalk, 1 Th. von dem ersteren und 4 Th. von dem letzteren anzuwenden. Die Will'sche Methode ist, wenn man die Erhitzung des Rohrs vorne anfängt und nach hinten zu fortsetzt, nicht dem von Kemp angeklagten Uebelstande ausgesetzt, aber es ist sonst in der That rationeller so zu verfahren, dass das gebildete Ammoniak nicht die glühenden Theile des Rohrs zu durchströmen braucht, worin es zersetzt werden kann. Inzwischen haben Will's und Varrentrapp's Versuche ausgewiesen, dass man eine solche Zersetzung so gut wie nicht zu befürchten hat.

Kemp macht ferner auf einen Fehler aufmerksam, welcher dadurch entstehen kann, dass bei dem Abdunsten der sauren Salmiakflüssigkeit gleichzeitig andere in der Nähe vorgenommene Operationen Ammoniak entwickeln können, welche von der sauren Flüssigkeit absorbirt werden, was natürlicherweise sorgfältig vermieden werden muss.

Entdeckung geringer Quantitäten von Ammoniak.

Wackenroder [2]) hat folgende Prüfungsmethode angegeben, um geringe Quantitäten Ammoniak zu entdecken. Die gewöhnliche Prüfung, nach welcher man

---

1) Chemic Gaz. Nr. 98. S. 454.
2) Archiv d. Pharm. XLVIII, 30.

über ein Gemische mit Kalk- oder Kalihydrat einen in starke aber nicht rauchende Salpetersäure getauchten Glasstöpsel hält, gibt durch die Dämpfe von salpetersaurem Ammoniak, welche dann sichtbar werden, sehr geringe Quantitäten von Ammoniak an, aber ein Jeder hat sicher die Erfahrung gemacht, dass es Fälle gibt, wo diese Reaction nicht so entscheidend ausfiel, um Ueberzeugung herbeizuführen. Für solche Fälle gibt Wackenroder folgende Methode an: Man bringt das Gemische mit Kali- oder Kalihydrat auf ein Uhrglas, welches davon höchstens nur bis zur Hälfte gefüllt wird, legt ein Stück Löschpapier darüber, tropft auf dieses ein Paar Tropfen von einer schwachen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd oder von einem Manganoxydulsalze, und überdeckt es mit einer Glasplatte. Das Ammoniak, welches sich dann allmälig entwickelt, wird von der Flüssigkeit in dem Papiere condensirt, wobei sich das Kupfersalz blau und das Mangansalz gelb oder braun färbt, in Folge der Bildung von Manganoxydul. Dies heisst, eine Entwickelung allmälig zu sammeln, welche zu schwach war, um augenblicklich deutlich bemerkt werden zu können.

Bestimmung der Kohlensäure.

Brunner [1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Bestimmung des Kohlensäuregehalts in kohlensauren Salzen alle Versuche darauf hinausgehen, die Quantität der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust durch ihr Weggehen zu bestimmen, dass aber kein Vorschlag gemacht worden ist, sie aufzufangen und durch Wägung zu bestimmen.

Brunner hat dazu einen Apparat angegeben, welcher ohne Zeichnung nicht beschrieben werden

1) Poggend. Ann. LXVIII, 272.

kann, worin das entwickelte Gas zuerst über Bimstein mit Schwefelsäure getrocknet und darauf durch ein Rohr geführt wird, welches unvollkommen in Hydrat verwandelten kaustischen Kalk enthält. Nachdem die Flüssigkeit in der Flasche, worin die Kohlensäure ausgetrieben wird, einen Ueberschuss an Säure bekommen hat, wird das darin zurückgebliebene Kohlensäuregas durch einen Strom von kohlensäurefreier atmosphärischer Luft ausgetrieben, indem man diese so rasch durch die schwach erwärmte Flüssigkeit gehen lässt, dass in 1 Secunde zwei Luftblasen durchstreichen, bis alle Kohlensäure daraus entfernt ist. Der Kalk nimmt die Kohlensäure so vollständig auf, dass wenn man diese Luft von dem Apparate durch Kalkwasser streichen lässt, dieses nicht im Geringsten getrübt wird.

1,771 Gr. frisch geglühetes kohlensaures Kali vermehrten das Gewicht des Kali's um 0,564 Gr. Kohlensäure. Nach der Rechnung enthält das Salz 0,56396 Gr. Kohlensäure.

Die Idee ist vortrefflich und muss zu einer weit grösseren Genauigkeit führen, wie die gewöhnliche Methode.

Entdeckung von Brom in Jodkalium.

Nachdem der Preis des Jods in Frankreich um 6—7 Mal höher gestiegen ist, als er vorher war, hat man angefangen, das Jodkalium mit Bromkalium zu verfälschen, und selbst mit salpetersaurem Natron. Gouibourt[1]) hat gezeigt, dass man in einer Lösung von Quecksilberchlorid ein leicht anwendbares Reagens zur Entdeckung dieser Verfälschung hat. Das Chlorid fällt nicht Bromkalium, aber es gibt mit Jodkalium einen rothen Niederschlag. Tropft man die

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 79.

Chloridlösung in eine Lösung von beiden Salzen, so erhält man, wenn Brom vorhanden ist, einen gelben Niederschlag, welcher sich wieder auflöst, bis er nach fortgesetztem Eintropfen beständig wird und die Farbe von Bleiglätte behält. Von reinem Jodür wird er roth. Wird die Fällung fortgesetzt, so erhält man Quecksilberjodid, welches in wenigen Augenblicken roth wird. Eine noch zuverlässigere Methode ist nach Personne[1]) folgende: Man vermischt die Lösung des verdächtigen Jodürs mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd im Ueberschuss und leitet schwefligsaures Gas hinein, bis die Flüssigkeit anfängt danach zu riechen. Dabei fällt Kupferjodür nieder, während das Brom in der Lösung bleibt. Das Kupferjodür gibt nach dem Waschen und Trocknen das Gewicht des Jods in dem Salze zu erkennen. Versetzt man darauf die filtrirte Flüssigkeit mit mehr von dem Kupfersalze, und leitet von Neuem schwefligsaures Gas in die erhitzte Flüssigkeit, so lange sich ein neuer Niederschlag bildet, so erhält man Kupferbromür, welches ebenfalls gewaschen und gewogen wird. Will man sich blos überzeugen, ob Brom vorhanden ist, so giesst man ein wenig von der von Kupferjodür abfiltrirten Flüssigkeit in ein Probirglas, setzt Aether und darauf Chlorwasser hinzu; nach gehörigem Umschütteln sammelt sich dann in der Röhre der Aether durch Brom gelbroth gefärbt oben auf an.

Prüfung der Reinheit des Jodkaliums.

Berthet[2]) hat eine Methode aufzufinden gesucht, um Jodüre auf ihre Reinheit zu prüfen, welche sich darauf gründet, dass wenn man ein lösliches Jodür mit freier Schwefelsäure vermischt, und dann ein jod-

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 279.
2) Revue industr. et Scientif. XXIV, 394.

saures Salz hinzusetzt, aus 1 Atom jodsaurem Salz und 5 Atomen von dem Jodür der ganze Jodgehalt ausgefällt wird, während die Schwefelsäure mit der Basis beider Salze verbunden aufgelöst bleibt.

Löst man ein bestimmtes Gewicht Jodkalium in Wasser auf, setzt mehr Schwefelsäure hinzu, wie zur Sättigung des dadurch sich bildenden Kali's erforderlich ist, und tropft dann eine sogenannte titrirte Lösung von jodsaurem Natron hinzu, bis kein Jod mehr niederfällt, so kann man aus der verbrauchten Quantität von jodsaurem Natron berechnen, wie viel von dem aufgelösten Salze Jodkalium gewesen ist, und folglich auch wie viel fremdes Salz darin vorhanden war.

Die Prüfungsmethode scheint besser zu sein, als sie es wirklich ist, denn ob alles Jod ausgefällt worden ist, erfährt man auf keine andere Weise als dadurch, dass man von Zeit zu Zeit das freie Jod durch Hitze aus der Flüssigkeit austreibt, so dass diese wieder farblos wird, und ist das Jodür mit einem Bromür oder Chlorür vermischt, so werden auch diese durch die Jodsäure zersetzt.

Prüfung auf Cyanwasserstoffsäure.

Taylor [1]) gibt als Prüfung auf vorhandene Cyanwasserstoffsäure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen an, dass man ein wenig von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas giessen und ein anderes mit salpetersaurem Silberoxyd befeuchtetes darüber legen soll. Man findet dann nach einiger Zeit auf dem oberen Glase Cyansilber gebildet in Gestalt von weissen Flocken. Hat man ein grösseres Volum, so giesst man es in eine Flasche mit weiter Oeffnung, und hängt darin ein Uhrglas mit salpetersaurem Silberoxyd nahe über der Flüssigkeit auf. Das Beste wäre in diesem Falle

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 329.

wohl, die Flüssigkeit in eine Retorte zu giessen, ein wenig salpetersaures Silberoxyd in die Vorlage zu bringen, und durch gelinde Erhitzung den ganzen Gehalt an Cyanwasserstoffsäure in diese überzutreiben.

Austin[1]) gibt folgende Prüfung an, um zu erfahren, ob der erhaltene weisse Niederschlag auch wirklich Cyansilber ist. Man vermischt ½ Gran davon mit wenig Eisenoxyd und kohlensaurem Kali, schmilzt das Gemisch in einem Löffel von Eisen oder Platin, löst nach dem Erkalten die Masse in ½ Unze Wasser, sättigt das freie Alkali mit Salzsäure, vermischt einen Theil von der Flüssigkeit mit der Lösung von einem Kupfersalz, wodurch dann braunes Kupfereisencyanür gebildet wird, und den anderen Theil mit einer Lösung von Eisenchlorid, welches dann Berlinerblau bildet.

Bei dieser vorgeschlagenen Behandlung des Cyansilbers ist die Erinnerung zu machen, dass wenn aus dem Cyansilber Kaliumeisencyanür gebildet werden soll, ein grosser Theil von dem Cyan zerstört wird, um Eisenoxyd und Kali zu Metallen zu reduciren. Es wäre daher besser, Eisenfeile und ameisensaures oder essigsaures Kali, anstatt Eisenoxyd und kohlensaures Kali, anzuwenden.

Unterscheidung von Baryt- und Strontianerde.

Chapmann[2]) gibt folgende Methode an, um Baryterde und Strontianerde von einander zu unterscheiden. Man schmilzt in dem Oehr eines Platindrahts vor dem Löthrohre ein wenig kohlensaures Natron mit einer Spur von Braunstein im Oxydationsfeuer, so dass die Masse beim Erkalten grün wird. Setzt man dann von der schwefelsauren Erde so viel hinzu, als die Perle lösen kann, so bleibt sie grün oder

1) Chem. Gaz. Nr. 87, p. 220.
2) Das. Nr. 91 p. 299.

blau von mangansaurem Baryt, wenn das Salz Baryterde enthält; war es aber schwefelsaure Strontianerde, so bildet sich mit dieser kein mangansaures Salz, sondern die geschmolzene Kugel ist nach dem Erkalten dunkelgrau oder braun.

Auf nassem Wege erhält man eine Probe, wenn die schwefelsaure Erde in einem Platinlöffel mit 3—4 Th. Chlorcalcium zusammengeschmolzen und die erkaltete Masse in wenigem siedendem Wasser aufgelöst wird. Dann giesst man die Lösung in ein Probirglas und setzt chromsaures Kali hinzu: ist Baryterde vorhanden, so schlägt sich chromsaure Baryterde nieder, während Strontianerde und Kalkerde dadurch nicht gefällt werden.

Scheidung der Thonerde von Eisenoxyd.

Knop [1]) hat gefunden, dass wenn man zur Scheidung von Thonerde und Eisenoxyd ein wenig Ammoniumsulfhydrat hinzusetzt, so dass sich das Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt, sich keine Spur davon in dem Kali auflöst. Man lässt das Schwefeleisen sich absetzen, und wenn die Lösung rein gelb ist, so schlägt sich die Thonerde daraus mit einer ungewöhnlichen blendenden Weisse nieder, besonders wenn man die Lösung mit Salzsäure schwach übersättigt und die Erde daraus nach Malaguti's und Durocher's Vorschrift, S. 84, mit Ammoniumsulfhydrat ausfällt.

Prüfung des Mangansuperoxyds auf seine Reinheit.

Levol [2]) stellt die Prüfung des Braunsteins nach folgenden Principien an: 1 Atom Mangansuperoxyd, Mn, gibt mit Salzsäure so viel Chlor, dass 2 Atome Eisenchlorür dadurch in 1 Atom Eisenchlorid verwandelt werden können.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 58.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 26.

Man löst daher 2 Atomgewichte Eisen in Salzsäure zu einer sauren Chlorürlösung auf. Dann wägt man 1 Atomgewicht Braunstein ab, löst ihn in Salzsäure auf und leitet das sich dabei entwickelnde Chlor in die Chlorürlösung. Da kein Braunstein vollkommen reines Superoxyd ist, so bleibt ein Ueberschuss von Chlorür, dessen Quantität auf die Weise bestimmt wird, dass man eine titrirte Lösung von chlorsaurem Kali hineintropft, bis ein hineingetauchtes Lackmuspapier Merkmahle von Bleichung durch freies Chlor zeigt, wonach dann das unverwandelte Chlorür und nach diesem der Chlorgehalt, welchen der Braunstein gegeben hat, berechnet wird. In Betreff der übrigen Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Trennung von Mangan und Kobalt.

Ich führte im letzten Jahresb., S. 277, Cloez's Methode an, um Kobalt von Mangan mit Schwefelcalcium, $\overset{\prime\prime\prime}{Ca}$, zu scheiden, wodurch beide niedergeschlagen werden, aber wovon ein Ueberschuss das Schwefelkobalt wieder auflöst. Barreswill [1]) hat eine andere Methode angegeben: Man vermischt die Lösung derselben in Salzsäure mit kohlensaurer Baryterde im Ueberschuss und leitet Schwefelwasserstoff bis zur völligen Sättigung hinein. Das Kobalt fällt durch den Schwefelwasserstoff nieder, bis die Flüssigkeit zu einem gewissen Grade sauer geworden ist, aber da sich die freie Säure unaufhörlich mit Baryterde sättigt, so schreitet die Fällung fort, bis alles Kobalt ausgefällt ist. Das Mangan bleibt in der Auflösung zurück und kann, nachdem die Baryterde durch Schwefelsäure niedergeschlagen ist, ausgefällt werden.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 53.

Marguerite[1]) hat eine Methode vorgeschlagen, um die Quantität von Eisen in einer Lösung, z. B. eines Eisenerzes in Salzsäure, zu bestimmen: Durch schweflige Säure wird das Eisensalz zu Chlorür reducirt, wozu er schwefligsaures Natron anwendet. Ein Ueberschuss an schwefliger Säure wird durch Kochen ausgetrieben. Darauf wird eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali vorsichtig hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit einen Stich ins Rosenrothe annimmt. Nach dem Verbrauch wird der Eisengehalt in der Art berechnet, dass 1 At. mangansaures Kali 10 Atome Eisenchlorür in 5 At. Chlorid verwandelt. Bestimmung der Quantität von Eisen in einer Lösung.

Weniger kostbar und eben so sicher wäre es ohne Zweifel, gleichwie bei der Levol'schen Braunsteinprobe, chlorsaures Kali bis zum anfangenden Bleichen eines hineingesteckten Lackmuspapiers anzuwenden.

Cotterau[2]) hat eine Methode versucht, um Zinn in der Lösung seines Chlorürs zu bestimmen, welche darin besteht, dass man die Lösung mit Indigschwefelsäure bläulich färbt und eine titrirte Chlorlösung hineintropft, bis sich die Farbe des Indigo's verändert, und Gaultier de Claubry[3]) hat einen ähnlichen Versuch mit einer titrirten Lösung von Jod in Alkohol gemacht, die man so lange hineintropft bis die Farbe verschwunden ist. Gegenwart von Kupfer führt in beiden Fällen Hindernisse herbei. Aehnliche Methode zur Bestimmung von Zinn.

Domente[4]) hat eine ähnliche Methode zur Bestimmung von Blei-Gehalt vorgeschlagen. Das Blei wird in Salpetersäure aufgelöst und die Lösung Aehnliche Methode für Blei.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 244.
2) Journ. de Chem. med. 3 Ser. II, 425, 473.
3) Das. p. 537.
4) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 306.

mit Kalihydrat im Ueberschuss versetzt, bis das Bleioxyd wieder aufgelöst ist. Bleisalze werden direct im Kalihydrat aufgelöst. Die Lösung wird dann mit einer titrirten Lösung von einfach Schwefelnatrium versetzt, welche auf die Weise titrirt ist, dass man die Quantität bestimmt, welche zur Ausfällung von 1 Gramm Blei erforderlich ist. Damit wird die unfiltrirte Lösung so lange vermischt, als sich noch ein rein schwarzer Niederschlag bildet. Zinn, Antimon und Arsenik werden, wenn sie zugleich in der Kalilösung vorhanden sind, nicht mit dem Blei ausgefällt. Ob Zink vorhanden ist, erkennt man daraus, dass der Niederschlag weiss wird. Gegenwart von Wismuth macht die Probe unbrauchbar. Kupfer fällt mit dem Blei nieder, und erfordert besondere Behandlungen, in Betreff welcher ich auf die Angabe verweise.

Fällung des Blei's mit Schwefelwasserstoff.

A. Vogel [1]) schreibt vor, nach dem Ausfällen des Blei's durch Schwefelwasserstoff das Gemisch nicht zu erwärmen, um das Schwefelblei besser sammeln zu können, weil wenn das Blei genau aus Essigsäure gefällt worden ist und man die Flüssigkeit erwärmt, sich ein wenig von dem Ausgefällten wieder auflöst, so dass sie sich von Neuem durch Schwefelwasserstoff trübt. Das Factum mag richtig sein, aber der Rath ist doch nicht richtig. Die Ausfällung muss geschehen, bis die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, und sie muss dann in einem verschlossenen Gefässe bis zu ungefähr $+ 60^0$ erwärmt werden, wenn man sicher sein will, dass dem Niederschlag kein schwefelbasisches Salz eingemischt ist, welches beim Waschen zersetzt wird.

---

1) Buchn. Rep. Z. R. LXI, 360.

Pelouze [1]) hat eine Methode beschrieben, um mittelst einer titrirten Lösung Kupfer auf eine solche Weise auszufällen, dass die Methode zu Analysen von Kupfererzen, Kupfermünzen und Kupferverbindungen im Allgemeinen angewandt werden kann. Diese Methode hat eine weit grössere Zuverlässigkeit, wie die, welche ich im Vorhergehenden angeführt habe, und sie ist von Pelouze vollständig ausgearbeitet worden. Das Verfahren dabei hat auch Veranlassung zu den im Vorhergehenden angeführten Versuchen gegeben, auch für andere Metalle entsprechende Methoden zu finden.

Bestimmung des Kupfergehalts durch titrirte Ausfällung.

Die Methode von Pelouze besteht in der Kürze darin, dass man das Kupfer in ein Salz verwandelt, dieses in einem Ueberschuss von kaustischem Ammoniak auflöst, die Lösung in einer Temperatur von + 70° bis + 80° erhält, und während dessen eine titrirte Lösung von Schwefelnatrium, $\acute{N}a$, hineintropft, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist. Der Verbrauch des Fällungsmittels weist den Kupfergehalt aus. Die Temperatur darf weder viel niedriger noch viel höher als + 75° sein, während die Fällung geschieht.

Diese Schwefelnatriumlösung wird so bereitet, dass man gewaschenes Schwefelwasserstoff in eine Lösung von kaustischem Natron von 1,33 specif. Gewicht leitet, bis der grössere Theil von dem aufgelösten Hydrat in Gestalt von Schwefelnatrium auskrystallisirt ist, wovon der oberste Theil gewöhnlich einen Stich ins Gelbe hat. Man giesst die Lauge ab, entfernt die kaustische Mutterlauge durch Abwaschen mit geringen Quantitäten kalten Wassers, so wie auch

1) Ann. de Ch. et de Ph. XVI, 416, XVII, 393.

die gelben Krystalle, und lässt die farblosen einige Augenblicke abtropfen. Von dem farblosen Schwefelnatrium werden 135 bis 140 Grammen in so viel luftfreiem Wasser aufgelöst, dass die Lösung einen Liter im Volum beträgt. Dabei setzt sich häufig ein wenig schwarzes Schwefelblei ab, welches als schwefelsaures Salz mit dem Natron verbunden war, hineingekommen bei den technischen Operationen im Grossen zur Bereitung desselben. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird sie in eine Flasche abgehebert, und dann auf die Weise titrirt, dass man 1 Gramm reines Kupfer in Salpetersäure auflöst, die Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt, und nach dem Erhitzen bis zu $+70^{0}$ bis höchstens $+80^{0}$ unter dem gewöhnlichen Abmessen mit der Probeflüssigkeit vermischt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Durch eine wiederholte Probe überzeugt man sich von der Richtigkeit der Ausführung. Man erhält jedoch keine grössere Präcision, als dass man ungefähr auf $\frac{1}{2}$ Procent sicher werden kann. Die Probe erfordert 8 bis 12 oder 15 Minuten. Beim Erhitzen muss zuweilen noch mehr Ammoniak zugesetzt werden, um das was davon mit einer Art Sieden weggeht, zu ersetzen.

Man thut wohl, zwei Probeflüssigkeiten zu haben, von denen die zweite, welche 10 Mal mehr verdünnt ist, zur Beendigung der Fällung angewandt wird.

Will man Kupferlegierungen prüfen, welche Zinn oder Antimon enthalten können, so werden die Oxyde von diesen Metallen durch das Ammoniak ausgefällt, aber sie enthalten dann immer Kupferoxyd. Dies vermeidet Pelouze dadurch, dass er die Lösung mit ein wenig salpetersaurem Bleioxyd vermischt, dessen Bleioxyd beim Ausfällen mit Ammoniak das Kupfer-

oxyd ersetzt, welches dagegen von der Lösung aufgenommen wird.

Ist Zink vorhanden, so fällt das Kupfer zuerst ziemlich scharf nieder, und darauf kommt ein weisser Niederschlag von Schwefelzink, welcher sich nicht bilden kann, so lange eine Flüssigkeit noch Kupferoxydsalz in Auflösung hält, und schlägt man sie zusammen nieder, so kann man aus dem noch feuchten Niederschlage das Schwefelzink mit einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd in Ammoniak ausziehen, indem sich dann salpetersaures Zinkoxyd-Ammoniak bildet, während das Kupfer mit Schwefel in Verbindung tritt.

Ich habe schon, S. 107, angeführt, dass das ausgefällte Schwefelkupfer ein früher unbekanntes Oxysulfuret ist $= \dot{C}u + 5\acute{C}u$, welches Pelouze bei dieser Gelegenheit entdeckte.

In Betreff der Einzelheiten für die Manipulation bei diesen Versuchen, so wie der Resultate der zur Prüfung der Methode auf ihre Zuverlässigkeit angestellten Analysen von Kupfererzen, Kupfersalzen, Bronzen und Kupfermünzen, muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Entdeckung von Kupfer bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Filhol [1]) versetzt den organischen Körper, worin Kupfer vermuthet wird, mit verdünnter Schwefelsäure und kocht ihn. Darauf wird die Lösung abfiltrirt, concentrirt und ein reiner Zinkstreifen, welcher mit einer Spirale von reinem Platindraht umgeben ist, hineingesteckt. War die Flüssigkeit kupferhaltig, so ist das Platin sehr bald mit einer Kupferschicht überzogen.

Probirung des quecksilberhaltigen Silbers.

Bei der Silberprobe auf nassem Wege findet es,

1) Chem. Gaz. Nr. 87, p. 220.

wenn das Silber Quecksilber enthält, statt, dass, ungeachtet das Quecksilber bei der Auflösung in Oxyd übergeht, beim Vermischen mit einer Kochsalzlösung eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Chlorsilber niederfällt, welche das Resultat unbrauchbar macht. Levol [1]) hat gefunden, dass dieses vermieden werden kann, wenn man essigsaures Ammoniumoxyd hinzusetzt auf die Weise, dass man die Silberlösung mit kaustischem Ammoniak vermischt, darauf einen guten Theil von der Kochsalzlösung hinzufügt, das Ammoniak mit Essigsäure sättigt, wobei Chlorsilber niederfällt, und nun die Ausfällung auf gewöhnliche Weise fortsetzt; wodurch man dann ein richtiges Resultat bekommt. Er glaubt, dass die Ursache davon darin liege, dass sich ein basisches Salz von essigsaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak bilde, woraus das Quecksilberoxyd durch das Kochsalz nicht mit niedergerissen werde. Gay-Lussac [2]) hat die Angabe richtig, die Erklärung aber unrichtig gefunden. Man kann vor dem Ausfällen sowohl neutrales essigsaures Ammoniumoxyd als auch neutrales essigsaures Natron der Silberauflösung zusetzen, und das Resultat der Prüfung wird in Rücksicht auf den Silbergehalt eben so richtig. Es ist hier nicht die Gegenwart des Ammoniaks, sondern die der Essigsäure die Ursache, weshalb das Quecksilberoxyd aufgelöst erhalten wird.

Quantitative Scheidung von Zinn und Arsenik.

Die Trennung von Zinn und Arsenik hat bis jetzt zu den grössten analytischen Schwierigkeiten gehört, indem keine recht zuverlässige Methode dafür gefunden ist. Levol [3]) hat eine solche Methode angege-

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 504.
2) Das. XVII, 232.
3) Das. XVI, 493.

ben, welche ziemlich den Zweck zu erfüllen scheint. Er fand, dass Zinn, welches $\frac{1}{20}$ bis höchstens $\frac{1}{12}$ Arsenik enthält, den ganzen Arsenikgehalt in Gestalt von arseniksaurem Zinnoxyd zurückhält, wenn man es mit Salpetersäure oxydirt, ohne dass sich weder von dem Zinn noch von dem Arsenik in der Säure auflöst.

Diese Verbindung sieht nach dem Trocknen wie grob zerstossenes Glas aus, und beim Glühen wird sie schwarz.

Man bringt sie nach dem Glühen und Wägen in ein kahnförmiges Gefäss, schiebt sie mit diesem in ein Glasrohr und erhitzt dieses bis zum dunklen Glühen, während Wasserstoffgas, welches durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geht, um völlig von Arsenik befreit zu werden, darüber geleitet wird. Die Reduction geschieht leicht, und das Arsenik sublimirt sich in Gestalt von einem Metallspiegel in den kälteren Theil des Rohrs. Das Zinn wird zu geschmolzenen Kugeln reducirt. Die Stelle, auf welcher das Arsenik sitzt, wird abgeschnitten, gewogen, das Arsenik daraus aufgelöst, und das Rohr wieder gewogen, wo dann der Verlust das Gewicht des Arseniks ausweist.

Das reducirte arsenikhaltige Zinn wird in Salzsäure aufgelöst, das dabei sich entwickelnde Gas durch kaustisches Kali geleitet, um die mitführende Salzsäure darin zurückzuhalten, und dann in eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd, worin sich das Arsenik auflöst, unter Ausfällung von Silber. Ein wenig fester Arsenikwasserstoff bleibt ungelöst. Dieser wird gut ausgewaschen, in Salpetersäure aufgelöst und mit Silberlösung vermischt. Aus dieser Flüssigkeit wird das Silber durch Kochsalz im Ueberschuss

niedergeschlagen und darauf das Arsenik durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Schwefelarsenik wird gewaschen, getrocknet, gewogen und als $\overset{'''}{As}$ berechnet.

Ich glaube, dass diese Methode viel an Sicherheit gewinnen würde, wenn das Arsenikwasserstoffgas über glühendes, durch Wasserstoffgas reducirtes Kupfer, dessen Gewicht vorher bestimmt ist, geleitet würde, wodurch, anstatt der weniger zuverlässigen Bestimmungsweise von $\overset{'''}{As}$, nur die geringe Quantität von ungelöstem festen Arsenikwasserstoff übrig bliebe.

Levol wendet diese Methode auch zur Bestimmung des Arsenikgehalts in Kupfer an, indem er der Kupferlösung eine Auflösung von Zinnoxydul in Salpetersäure zusetzt und das Gemische kocht, bis sich arseniksaures Zinnoxyd daraus niedergeschlagen hat, was er dann auf dieselbe Weise behandelt, ohne die Uebelstände zu bezeichnen, welche dabei dadurch entstehen müssen, dass sich Kupferoxyd mit dem Zinnoxyd niederschlägt.

Er hält seine Methode auch anwendbar, wenn Antimon und Arsenik zusammen mit Zinn oder mit Glockenmetall verbunden vorkommen. Aber er behandelt diese Anwendung nur mit wenigen Worten, und scheint nicht angenommen zu haben, dass das bei der Auflösung des antimon- und arsenikhaltigen Zinns in Salzsäure weggehende Gas auch Antimonwasserstoffgas enthält, was doch natürlich stattfinden muss, und was die Prüfung sehr bedeutend erschwert.

Fällung der Arseniksäure.

Levol [1]) hat ausserdem auf die Anwendung von arseniksaurer Ammoniak-Talkerde aufmerksam ge-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 501.

macht, um Arseniksäure eben so, wie Phosphorsäure niederzuschlagen, wobei es insbesondere nützlich zu sein scheint, wenn man Arseniksäure und arsenige Säure quantitativ zu scheiden hat. Die Schwierigkeiten, welche durch zu viel hinzugekommenes Talkerdesalz entstehen können, sind dabei nicht in Betracht gezogen worden.

Unterscheidung der Arsenikflecken von Antimonflecken.

Cotterau [1]) gibt folgende leichte Methode an, um Arsenikflecke von Antimonflecken, welche bei der Marsh'schen Probe erhalten werden, zu unterscheiden. Man legt einige kleine Phosphorstücke von einander entfernt auf eine Tasse und bedeckt diese mit der, auf welcher die Flecken erhalten waren. Nach 4 bis 5 Stunden verschwinden die Arsenikflecken, aber die von Antimon bleiben ein Paar Wochenlang unverändert, wiewohl auch sie sich zuletzt verlieren.

Liegt hier wohl eine Wirkung von neugebildetem Ozon zu Grunde, welches das Arsenik höher oxydirt und erst später auf das Antimon wirkt?

Goldmann's Eudiometer.

Goldmann [2]) hat ein Instrument beschrieben und abgebildet, welches er *Endiometer zur Bestimmung der von den Pflanzen ausgeathmeten Luft* nennt, und welches keinen anderen Entzweck hat, als das Volum von Kohlensäuregas, welches von Kalkwasser absorbirt wird, zu messen, relativ zu dem übrig gebliebenen Gase. Es ist ganz untauglich zu diesem Zweck, indem das Gas durch Wasser hineingeführt wird, dessen Absorptionsvermögen nicht berücksichtigt wird, und Jeder, welcher im Geringsten mit Gasversuchen geübt ist, macht die Operation viel siche-

1) Journ. de Ch. méd. 3 Ser. II, 330.
2) Poggend. Ann. LXVII, 293.

rer, ohne eines besonders dazu bestimmten kostbaren Instruments zu bedürfen.

Louyet's Quecksilberwanne.

Louyet[1]) hat eine Quecksilberwanne beschrieben, welche weniger Quecksilber erforderlich macht, wie eine gewöhnliche. Sie ist von starkem Eichenholz und hat eine parallelepipedische Form. Der Boden ist mit einer Platte von mattgeschliffenem Spiegelglas bedeckt. An dem einen Ende hat diese Glasplatte einen kurzen Ausschnitt von der Gestalt einer etwas breiten Rinne, und hier ist auch das Holz ein wenig vertieft. Als Glasglocken werden starke Glasflaschen mit eingeschliffenen Stöpseln angewandt, deren Boden abgesprengt ist, und worauf der Rand so abgeschliffen ist, dass er luftdicht auf den Glasboden schliesst. Wenn ein solcher Glasbehälter mit Quecksilber gefüllt werden soll, so drückt man sie fest auf die Glasplatte, zieht den Stöpsel oben ab, füllt sie von oben mit Quecksilber, und setzt, wenn die Flasche angefüllt ist, den mit ein wenig Fett bestrichenen Stöpsel wieder fest ein. Dann ist nicht mehr Quecksilber erforderlich, als gerade den Glasboden zu bedecken, um die Flasche über die Rinne schieben zu können, wo das Gas mittelst eines Rohrs eingeleitet wird. Wenn die Flasche dann mit Gas angefüllt ist, so zapft man das Quecksilber aus der Wanne durch einen Hahn von Eisen ab, um es zur Füllung einer zweiten anzuwenden. Die Möglichkeit, mit geringen Mitteln viel auszurichten, ist in den Wissenschaften von grösserer Wichtigkeit, als diejenigen glauben, welche es nicht der Mühe werth halten, sich mit Forschungen zu beschäftigen,

1) Phil. Mag. XXVIII, 406.

wenn sie nicht mit vollkommenen und kostbaren Apparaten versehen sind.

Als eine vortreffliche Methode zur Reinigung von Retorten gibt Reinsch[1]) an, dass man, anstatt Sand, wodurch sie häufig Risse bekommen, die sich beim Gebrauch in Sprünge verwandeln, eine handvoll erbsengrosser Stücke von Steinkohlen anwenden und diese auf der Innenseite der Retorte mit Wasser bewegen soll. Ist es erforderlich, so kann man anstatt des Wassers auch kaustische Lauge oder eine Säure und selbst concentrirte Schwefelsäure anwenden. Reinigung der Retorten.

1) Journ. für pract. Chem. XII, 367.

Mineralogie.

Mineralien in vulkanischen Gebirgsarten.

Ueber die Bestandtheile des Trapps und über die in diesem vorkommenden Mineralien, welche theils der Masse eingemengt sind und theils die Blasenräume und andere Höhlungen darin ausfüllen, hat Dana [1]) sehr belehrende Betrachtungen mitgetheilt, welche die Entstehungsweise und die verschiedenen Zeitperioden, in welchen sich eine jede Art von diesen Mineralien relativ zu den übrigen gebildet hat, betreffen. Diese Betrachtungen fallen jedoch zu sehr in das Bereich der eigentlichen Geologie, die der Gegenstand eines besonderen Berichts ist, als dass ich hier mehr thun könnte, als auf die sehr lesenswerthe Abhandlung verweisen.

Mineralien in Gängen.

Henwood [2]) hat auf eine sehr ähnliche Weise die Ordnung beschrieben, in welcher fremde Mineralien in den metallführenden Gängen in Corwall und Devon auftreten, wovon das Resultat ebenfalls mehr in die Geologie als in die Mineralogie gehört.

Specifisches Gewicht der Mineralien.

Scheerer [3]) hat einige Vorsichtsmaassregeln angegeben, welche bei der Bestimmung des specif. Gewichts der Mineralien in den Fällen anzuwenden sind, wo

1) Edinb. new. Phil. Journ. XL, 195 und 163.
2) Phil. Magaz. XXIX, 350.
3) Poggend. Ann. LXVII, 120.

es aus der Wägung kleinerer Stücke oder des Pulvers abgeleitet werden muss, und wovon man nur kleinere Quantitäten hat.

Er wendet dazu eine Büchse mit Deckel von polirtem Silber an, welche beide Theile spitze Kegel bilden. In der Büchse ist ein Raum für das Mineral ausgedreht und ein kleinerer Raum in dem Deckel, welcher durch Schleifen so dicht auf die Büchse passt, dass sie zusammen mit einem Haar aufgehangen werden können, wozu an der Spitze des Deckels ein kleiner Haken angebracht ist. Die Büchse wiegt 17,8 Grammen. Sowohl die Büchse, als auch das Mineral, welches gewogen werden soll, in Stücken oder als Pulver, werden für sich in Wasser ausgekocht und mit dem Wasser erkalten gelassen. Die Stücke des Minerals können dabei in einem Platintiegel über einander liegen.

Das Mineral wird in die Büchse gebracht, der Deckel unter Wasser aufgesetzt, der Apparat an dem Haar aufgehängt und sogleich in das Wasser, worin die Wägung geschehen soll, gebracht. Das Haar muss ein einfaches sein. Ein doppeltes saugt zwischen den beiden Haaren in Folge von Capillarität Wasser auf und veranlasst dadurch ein falsches Resultat. Wegen der doppelt kegelförmigen Form der Büchse und wegen der polirten Oberfläche bewegt sie sich leichter in dem Wasser beim Wägen und bedeckt sich nicht mit Blasen. Das Gewicht des Minerals in der Luft wird erst nachher und zwar nach völligem Trocknen desselben bestimmt, weil man sonst niemals sicher controliren kann, ob nicht etwas beim Einfüllen unter Wasser verloren gegangen ist, wenn das Mineral ein Pulver bildet.

Scheerer bestimmte das specif. Gewicht eines

Bergkrystalls, welcher 13,218 Gr. wog, und fand es = 2,653. Er zerschlug ihn dann in Stücke, rieb einen Theil derselben zu Pulver, und wog sie darauf nach der angeführten Methode in der doppelt kegelförmigen Büchse, wobei die Variationen nur in die dritte Decimalstelle fielen. Erst wenn nur $\frac{1}{8}$ Gramm davon gewogen wurde, zeigte sich die Abweichung, dass das specif. Gewicht zu 2,666 ausfiel.

Polymerische Isomorphie.

Scheerer[1]) nennt die von ihm entdeckte neue Art von Isomorphie bei Mineralien, Jahresb. 1847, S. 54 und 329, polymerische Isomorphie.

Er hat eine grosse Anzahl von Mineral-Analysen[2]) durchgegangen, bei denen er diese Art von Isomorphie für anwendbar hält, und hat eine Art von Formeln aufgestellt, welche eine solche Isomorphie bezeichnen sollen. Wir erinnern daran, dass in den Verbindungen von Talkerde oder in diesen der sogenannten Magnesia-Metalle (Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink) mit 1 At. Sauerstoff der Hinzutritt von 3 Atomen Wasser dieselbe Veränderung in der Krystallform der Verbindung bewirkt, wie durch den Hinzutritt von 1 Atom $\dot{M}$. Um dann den Grund für die Isomorphie darzulegen, fügt er $\frac{1}{3}$ von dem Sauerstoff des Wassers zu dem der Basis, und bezeichnet eine dadurch entstandene isomorphe Basis mit ihrem gewöhnlichen Symbol eingeschlossen in Parenthese-Zeichen. So z. B. sind nach Scheerer's Ansicht Olivin und krystallisirter Serpentin aus diesem Grunde isomorphe Mineralien, wie ich im vorigen Jahresberichte, S. 328, anführte. Die Formel des Olivins ist $\dot{M}g^3\dddot{S}i$ und die des Ser-

1) Öfversigt af. K. Vet. Ak. Förhandlingar. IV, 69.

2) Poggend. Ann. LXVIII, 319—381.

tins wird dann $(\dot{Mg})^3\dddot{Si}$, wobei die Parenthese ausdrückt, dass in $\dot{Mg}$ ein Theil isomorph ersetzt ist, durch eine Wasserquantität, welche 3 Mal so viel Sauerstoff enthält, als die dadurch ersetzte Quantität Talkerde. Er glaubt gefunden zu haben, dass 1 Atom Kupferoxyd in derselben Art durch 2 Atome Wasser ersetzt wird. Der Kieselmalachit $= \dot{Cu}^3\dddot{Si}^2 + 6\dot{H}$ wird von ihm als isomorph mit dem Serpentin betrachtet, und da 6 Atome Wasser nach seiner Ansicht zur Form auf dieselbe Art beitragen, wie 3 At. Kupferoxyd, so legt er sie zu diesem Oxyd, und erhält dadurch die Formel $(\dot{Cu})^6\dddot{Si}^2 = (\dot{Cu})^3\bar{\dddot{Si}}$, welche der Formel für den Serpentin analog ist, weshalb Scheerer auch den Kieselmalachit Kupferserpentin nennt.

Als der Lehre von polymerischer Isomorphie angehörig hat Scheerer ausserdem auch eine auf sorgfältige Analysen sich gründende Idee v. Bonsdorff, von Neuem wieder aufgenommen, nämlich dass 3 At. Thonerde, wenn sie in Silicaten 2 Atome Kieselsäure ersetzen, die Isomorphie veranlassen, welche so häufig zwischen gewissen Silicaten, mit oder ohne Thonerdegehalt, stattfindet, z. B. in Augit und Hornblende-Arten. Bei der Aufstellung des Grundes für die Berechnung der Isomorphie dieser Mineralien legt er $\frac{2}{3}$ von dem Sauerstoffgehalt der Thonerde zu dem der Kieselerde, und drückt den dadurch gebildeten gemengten elektronegativen Bestandtheil mit $(\dddot{Si})$ aus. Auf diese Weise wird die Formel für die thonerdefreien Augite $= \dot{R}^3\bar{\dddot{Si}}^2$, und die der thonerdehaltigen $= \dot{R}^3(\dddot{Si})^2$, und die Formel weist die Ursache der Isomorphie nach.

Scheerer hat nach diesen Grundsätzen die Formeln für eine grosse Anzahl von Mineralien be-

rechnet, von denen jedoch nicht alle offenbar isomorph zu sein scheinen, wiewohl nicht so wenige darunter es sind, aber diese vielleicht zu weit ausgedehnte Anwendung einer theoretischen Idee, welche allerdings noch einer fortgesetzten und reiflichen Prüfung bedarf, ehe sie als völlig bewiesen angenommen werden kann, führt doch nichts Nachtheiliges für die Wissenschaft mit sich, weil der Zweck dieser Berechnungen bis auf Weiteres kein anderer sein dürfte, als zu zeigen, wie es sich vielleicht verhalten *kann*, nicht wie es *wirklich ist*.

In Betreff dieser polymerisch-isomorphen Formeln muss ich ausdrücklich hinzufügen, dass sie nur in so fern Werth haben, als sie die Isomorphie erklären, dass sie aber niemals als Repräsentanten mineralogischer Formeln angenommen werden können, weil diese nicht die Krystallform, sondern die Zusammensetzung auszudrücken beabsichtigen, und da das Wasser niemals mit Talkerde, Eisenoxydul u. s. w. identisch wird, gleichwie ein Trialuminat niemals mit einem Bisilicat, so können Formeln, welche deren Vorhandensein verbergen, in der Wissenschaft niemals das Bürgerrecht erreichen als Repräsentanten der Zusammensetzung. Ihre Rolle ist aus, wenn sie für die Krystallform Rechenschaft gegeben haben.

Neue Mineralien. Chiolith.

Hermann [1]) hat ein neues Mineral beschrieben, *Chiolith* genannt, von χιως, Schnee, und λιθος, Stein. Es kommt in der Gegend von Miask in Sibirien vor in der Topas-Grube Nr. 5, und bildet einen Gang im Schriftgranit. Es ist eine dichte weisse Masse, welche aus krystallinisch-körnigen Theilen besteht, gemengt mit späthigen, in welchen es noch einige

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 188.

Durchsichtigkeit hat, so dass es aussieht, als wäre es mit Fett durchtränkt. Die späthigen Theile haben Blätterdurchgänge, welche sich einander unter einem Winkel von 66° schneiden. Hier und da sitzen in Drusenräumen kleine Krystalle, die aber zu klein und zu undeutlich waren, um gemessen werden zu können. Es hat ungefähr die Härte des Flussspaths und zwischen Glas- und Fett-Glanz. Specifisches Gew. = 2,72. Es enthält kein Wasser und schmilzt leichter als Glas. In einem offenen Rohre erhitzt, gibt es reichliche Merkmale von Fluor. Mit Borax und Phosphorsalz schmilzt es zu einem klaren Glas zusammen. Mit Schwefelsäure entwickelt es Fluorwasserstoffsäure, während schwefelsaures Natron und schwefelsaure Thonerde zurückbleiben. Hermann gibt nicht an, wie viel Thonerde und wie viel schwefelsaures Natron er bei der Analyse erhalten hat, sondern nur dass seine Resultate berechnet 18,69 Aluminium, 23,78 Natrium und 57,53 Fluor geben, was vollkommen mit der Rechnung nach der Formel $3NaF + 2AlF^3$ übereinstimmt. Es enthält also gegen das Fluornatrium doppelt so viel Fluoraluminium, wie der Kryolit.

Breithaupt[1]) hat zwei neue Mineralien beschrieben, welche in dem Turmalin- und Beryll-führenden Granit auf Elba vorkommen. Er hat sie Castor und Pollux genannt. Sie sind einander höchst ähnlich und sehen beide im Ganzen aus, wie ein Quarz von gestörter Krystallisation. Castor und Pollux.

Castor ist farblos, durchsichtig, besitzt Glasglanz, zeigt hier und da Krystallfacetten und hat natürliche Durchgänge nach zwei Richtungen. Er ist ein wenig

1) Poggend. Ann. LXIX, 436.

härter wie Adular, $8\frac{1}{4}$ bis $8\frac{1}{2}$, und sein specif. Gewicht ist 2,39, wodurch er sich vom Quarz unterscheidet, dessen specif. Gewicht = 2,65 ist, und womit er sonst leicht verwechselt wird.

Er gibt beim Glühen im Kolben kein Wasser und behält dabei auch seine Durchsichtigkeit. Dünne Splitter schmelzen zu durchsichtigen, blasenfreien Kugeln, wobei die äussere Löthrohrflamme carminroth gefärbt wird. Von Phosphorsalz wird er mit Zurücklassung eines Kieselskeletts aufgelöst. Das Glas opalisirt beim Erkalten. Borax löst ihn zu einem klaren Glas auf, welches noch heiss einen schwachen Stich ins Gelbe hat; aber nach dem Erkalten farblos ist. Von Soda wird er leicht zu einem klaren Glas aufgelöst, selbst wenn viel Soda hinzukommt. Säuren greifen ihn an. Er besteht nach Plattner's [1]) Analyse aus:

Kieselsäure	78,012	Sauerstoffgehalt . . .	40,527
Thonerde	18,856	 8,806	8,994
Eisenoxyd	0,613	 0,183	
Lithion	2,760	. . . .	1,522
	100,241		

$= \dot{L}i\dddot{S}i + 2\bar{\bar{A}}l\dddot{S}i^3$. Das Eisenoxyd enthält eine Spur von Mangan und das Lithion eine Spur von Kali und Natron. Der Castor ist das kieselreichste bekannte Silicat.

Der *Pollux* ist farblos und durchsichtig mit Glasglanz, hat wenig Krystallflächen und dieselbe Härte wie der Kastor. Specif. Gewicht = 2,86 bis 2,89. Er gibt im Kolben ein wenig Wasser und bekommt dabei ein opalartiges Ansehen. Beim Glühen wird er weiss und undurchsichtig. Dünne Splitter davon runden sich vor dem Löthrohre ab zu einem blasigen,

1) Poggend. Ann. LXIX, 443.

emailleartigen Glas, wobei sich die äussere Flamme rothgelb färbt. Er gibt mit allen drei Flüssen ein Glas von schwacher Eisenfarbe. Durch Salzsäure wird es in der Wärme ohne Gasentwickelung zersetzt, pulverförmige Kieselsäure zurücklassend. Schwefelsäure entwickelt daraus weder Salzsäure noch Fluorwasserstoffsäure.

Plattner fand ihn zusammengesetzt aus:

Kieselsäure . .	46,200	Sauerstoffgehalt .	24,001
Thonerde . . .	16,394	 7,656	7,920
Eisenoxyd . .	0,862	 0,264	
Kali	16,506	. . . .	2,798
Natron mit Spuren von Lithion .	10,470	. . . .	2,678
Wasser . . .	2,321	. . . .	2,063
	92,753		

Worin der grosse Verlust besteht, konnte nicht ausgemittelt werden, da die Quantität des Minerals keine Wiederholung der Analyse gestattete. Aber die gefundenen Bestandtheile passen zu der Formel $\dot{K}\dddot{Si} + \dot{Na}\dddot{Si} + \bar{\bar{Al}}\dddot{Si}$. Das Wasser entspricht nicht völlig 1 Atom.

Breithaupt [1]) hat ferner ein anderes neues lithionhaltiges Mineral von Catharina Neufang bei Zellerfeld am Harz beschrieben. Er nennt es *Zygadit*, von ζυγαϑην, paarweise, weil alle Krystalle davon als Zwillingskrystalle erkannt wurden. Es ist in einem niedrigen rhombischen Prisma angeschossen, fast tafelförmig, und ist dem Stilbit ähnlich. Es ist ein wenig härter als Skapolith, ungefähr 7 bis 7½. Specif. Gewicht = 2,511 bis 2,512. Nach einer qualitati- Zygadit.

1) Poggend. Ann. LXIX, 441.

von Prüfung von Plattner enthält es Kieselsäure, Thonerde und Lithion, aber nichts anderes, nicht einmal Wasser.

Diaphanit. Nordenskiöld [1]) hat ein Mineral aus der bekannten Smaragdgrube am Ural beschrieben, worin es mit Smaragd, Phenakit und Cymophan vorkommt. Er nennt es *Diaphanit*. Es kommt theils weiss und glimmerähnlich, theils in kleinen bläulichen, glasglänzenden, regelmässigen sechsseitigen Prismen vor, ähnlich dem Apatit, ist an den Enden gerade abgestumpft und theilt sich leicht in Blätter, rechtwinklig gegen die Axe. Die Härte = 5,0, höchstens 5,5. Specif. Gewicht = 3,04 bis 3,07. Es gibt im Kolben Wasser, welches brenzlich riecht, während das Mineral dunkler wird. In der Zange wird es durchsichtig, blättert sich auf und schmilzt dann zu einem blasenfreien Email. Von Flüssen wird es zu einem etwas von Eisen gefärbten Glas aufgelöst. Mit zu viel Soda bildet es eine Schlacke.

Es ist von Jewreinoff analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus:

Kieselsäure	34,02	Sauerstoffgehalt . . .	17,66
Thonerde	43,33	. . . .	20,23
Kalkerde	13,11	 3,66	
Eisenoxydul	3,02	 0,68	. . . 4,57
Manganoxydul	1,05	 0,23	
Wasser	5,34	. . . .	4,73

Jewreinoff nimmt Eisenoxydul und Manganoxydul mit der Kalkerde zusammen und berechnet dafür die Formel $2\dot{C}a^2\dddot{S}i + 3\ddot{\bar{A}}l^2\dddot{S}i + 4\dot{H}$.

1) Bullet. de la Class. phys. mathém. de l'Acad. imp. des Scienc. de St. Petersb. V, 266.

Breithaupt [1]) hat unter dem Namen *Stannit* ein Mineral beschrieben, welches von früheren Zeiten her aus den Zinngruben in Cornwall herrührt, und welches Zinnoxyd in einer weniger gewöhnlichen Verbindung enthält. Stannit.

Es ist derb und einer dichten Granatart ähnlich. Die Farbe gelbweiss oder blass isabellgelb. Glanz: Fettglanz bis Diamantglanz. In dünnen Kanten durchsichtig. Härte = 8¾. Specif. Gewicht = 3,53 bis 3,558. Plattner fand darin 36½ Proc. Zinnoxyd, und das Uebrige war Kieselerde und Thonerde.

Das Mineral, woraus Hermann die Ilmensäure (S. 97) ausgezogen hat, nennt er [2]) *Yttroilmenit*. Es ist schon früher unter dem Namen Yttrotantal von Ilmen angeführt worden. Es kommt an der östlichen Seite des Ilmensee's in einem Granitgange vor, mit Niobit und Monazit. Es ist theils krystallisirt und theils derb. Die derbe Varietät ist in Betreff der Löthrohr-Verhältnisse und im Ansehen vollkommen Rose's Uranotantalit ähnlich. Die krystallisirte bildet theils Krystallkörner, theils rechtwinklige Prismen, zugespitzt mit einem Rhombenoctaëder, so dass sie mit den Krystallen des Niobits isomorph zu sein scheinen. Farbe graubraun, Bruch schwarz, glasartig glänzend, flachmuschelig. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Es ist spröde, hat ein specif. Gewicht zwischen 5,398 und 5,45, decrepitirt im Kolben vor dem Löthrohre, gibt ein wenig Wasser und wird braun, löst sich in Borax zu einem klaren Glas, welches in der äusseren Flamme gelb und in der inneren grün wird. Mit Phosphorsalz geschieht dasselbe, aber in einem Yttroilmenit.

1) Poggend. Ann. LXIX.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 119.

guten Reductionsfeuer wird das Glas smaragdgrün. Mit Soda bildet es eine braune Schlacke. Von zweifach-schwefelsaurem Kali wird das Mineral im Schmelzen aufgelöst. In verschiedenen Stücken wurde es ungleich zusammengesetzt gefunden. Die Resultate von zwei Analysen waren folgende:

Ilmensäure	57,813	61,33
Titansäure	5,901	} 1,50
Ceroxydul } Tantaloxyd }	2,273	
Yttererde	18,302	19,74
Uranoxydul	1,869	5,64
Eisenoxydul	13,613	8,06
Manganoxydul	0,330	1,00
Kalk	0,500	2,08
Wasser	—	1,66
	100,601	101,01

Aſtonit. L. Svanberg[1]) hat ein neues Silbererz beschrieben, welches in Wermland, in der Gemeinde Wermskog an dem südlichen Gärdsee vorkommt. Es findet sich auf einem Gang, der es in einer hinreichenden Menge führt, um die Bearbeitung zu bezahlen.

Es ist eine Art Fahlerz, aber von einer ungewöhnlichen Zusammensetzung, und da 1 Centner von dem reinen Erz 99 Loth Silber gibt, so hat es Svanberg *Aſtonit* genannt, von *αυθονος*, reichlich. Es ist sehr ähnlich dem Fahlerz, nicht krystallinisch, von stahlgrauer Farbe und schwarzgrauem Strich. Specif. Gewicht = 4,87. Es besitzt ungefähr die Härte des Kalkspaths, ist spröde, schmilzt leicht vor dem Löth-

1) Öfvers. af K. Vet. Ak. Förhandl. IV, 85.

rohre und verhält sich ganz ähnlich dem silberhaltigen Fahlerz.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kupfer	32,910	Schwefelgehalt	16,696	21,317
Zink	6,403		3,161	
Silber	3,094		0,460	
Eisen	1,313		0,758	
Kobalt	0,491		0,267	
Blei	0,043		0,607	
Antimon	24,770			9,249
Schwefel	30,049			
Gebirgsart	1,292			
	100,375			

$\acute{R}^{7}\,\overset{\prime\prime\prime}{S}b = \acute{R}\,\overset{\prime\prime\prime}{S}b + 6\acute{R}$. Als eigene Art ist es dadurch characterisirt, dass es nicht, wie das Fahlerz, $\acute{\bar{C}}u$ enthält, sondern das weniger gewöhnliche $\acute{C}u$. Es enthält auch zugleich eine Spur von Arsenik.

Bekannt gewesene, nicht oxydirte Mineralien. Graphit.

Haidinger [1]) hat in den Meteorsteinen von Ava den bis jetzt unbekannten Umstand beobachtet, dass der Schwefelkies darin durch Graphit ersetzt vorkommt, welcher vollkommen die Krystallform des Schwefelkieses behält. Im Innern einiger dieser in Graphit verwandelten Krystalle fanden sich noch Reste von Schwefelkies.

Eisenarsenikglanz. Plinian.

Breithaupt [2]) hat einen Arsenikkies vom St. Gotthard beschrieben, den er, zu Ehren des Naturforschers Plinius, *Plinian* nennt, aus dem Grunde, weil die Krystallisation desselben einer anderen Form anzugehören scheint, wie die beiden bereits bekannten, wo-

---

1) Poggend. Ann. LXVII, 437.

2) Das. LXIX, 430.

nach also der Arsenikkies trimorph sein würde. Specif. Gewicht und Zusammensetzung stimmen mit dem gewöhnlichen überein. Diese eigenthümliche Krystallform kommt auch beim Arsenikkies von Ehrenfriedsdorf vor.

Nickelarsenikglanz. Rammelsberg [1]) hat den Nickelarsenikglanz aus der Grube Albertina zu Harzgerode analysirt und hat die Zusammensetzung desselben mit der des gewöhnlichen $= NiS^2 + NiAs$ übereinstimmend gefunden.

Wackenroder [2]) hat einen Nickelarsenikkies aus einer Grube bei Oelsnitz im Voigtlande analysirt, welcher in dem der Grauwackenformation angehörenden Grünstein vorkommt, in Gangtrümmern, neben Kupferkies, Malachit, Kalkspath und Braunspath. Er ist derb, blaugrau, aber röthlich angelaufen, zuweilen mit Nickelblüthe bedeckt. Er war so mit Theilen von Braunspath gemengt, dass keine von diesem freie Portion davon für die Analyse erhalten werden konnte, aber wenn diese Einmengung abgezogen wurde, so gab die Analyse:

Nickel	32,185
Arsenik	54,198
Schwefel	13,617

was Wakenroder zu $NiS^2 + 2NiAs$ berechnet.

Kupferblende. Plattner [3]) hat die Kupferblende aus den Freiburger Gruben analysirt und hat sie zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Poggend. Ann. LXVIII, 511.
2) Archiv d. Pharm. XLVII, 288.
3) Poggend. Ann. LXVII, 422.

Kupfer	11,070
Zink	8,894
Eisen	2,219
Blei	0,341
Arsenik	18,875
Schwefel	28,111
	99,510

Dies gibt die Formel $\left.\begin{matrix}\acute{C}u^4\\ \acute{Z}n^4\\ \acute{F}e^4\end{matrix}\right\} \overset{'''}{As}$.

Rammelsberg [1]) hat Werner's Weissgültigerz von der Hoffnung Gottes bei Freiberg analysirt. Es besteht aus: Weissgültigerz.

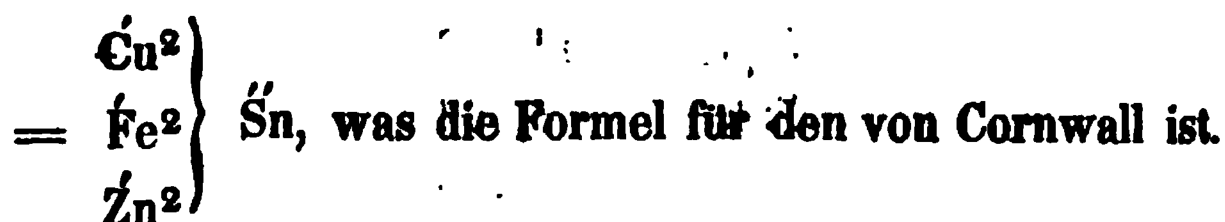
Blei	38,36
Silber	5,78
Eisen	3,83
Zink	6,79
Kupfer	0,32
Antimon	22,39
Schwefel	22,53.

Dies gibt die Formel $\acute{R}^4 \overset{'''}{Sb}$, worin $\acute{R}$ ist $\acute{P}b$, $\acute{A}g$, $\acute{F}e$, $\acute{Z}n$ und $\acute{C}u$.

Rammelsberg [2]) hat ferner den Zinkkies von Zinnwald analysirt und hat ihn zusammengesetzt gefunden aus: Zinnkies.

Schwefel	29,89
Zinn	28,94
Kupfer	26,31
Eisen	6,80
Zink	6,93
Blei	0,41
	99,28

1) Poggend. Ann. LXIX, 515.
2) Das. p. 518.



$= \left.\begin{matrix}\dot{Cu}^2\\ \dot{Fe}^2\\ \dot{Zn}^2\end{matrix}\right\} \ddot{Sn}$, was die Formel für den von Cornwall ist.

Oxydirte Mineralien. Oxyde. Braunsteinarten.

Scheffler[1]) hat nicht weniger als 16 Braunsteinerze von Ilmenau, Elgersburg und Oehrenstock untersucht. Die Arbeit hatte den Zweck, den technischen Werk aller derselben zu bestimmen, und ich muss in Betreff der Resultate auf die Abhandlung verweisen.

Psilomelan.

Rammelsberg[2]) hat durch eine Analyse des Psilomelans aus der Gegend von Heidelberg darzulegen gesucht, dass dieses Mineral, welches Kali, Baryt, Kalkerde, Talkerde, Kobaltoxyd, Kupferoxyd und etwas mehr Mangan enthält, als dem Superoxyd entspricht, richtigerweise als ein Gemenge von zweifach-manganigsauren Salzen von sowohl Manganoxydul als auch von den übrigen Basen angesehen werden müsse, so dass die Formel dafür $\dot{R}\ddot{Mn}^2$ wird. Diese Ansicht hat grosse Wahrscheinlichkeit für sich.

Arsenik in Eisenocher.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 389, an, dass Walchner Arsenik in Eisenochern gefunden hat. Er hat nachher[3]) das eisenhaltige Mineralwasser von Wiesbaden untersucht und auch darin einen Gehalt an Arsenik gefunden. Dieses Wasser ist darauf ferner von Figuier[4]) untersucht worden, welcher den Gehalt an Arsenik in 100 Liter von dem Wiesbader Wasser auf 4,5 Centigrammen schätzt. Wahrscheinlich ist es darin in Gestalt eines arsenigsauren Salzes enthalten, und fällt mit Eisenoxyd nieder, wenn sich dieses in der Luft oxydirt. (Vgl. J. B. 1847. S. 389. Note).

---

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 23.
2) Poggend. Ann. LXVIII, 512.
2) L'Institut Nr. 664, p. 519. 4) Das. Nr 670, S. 367.

Chatin [1]) hat Arsenik und Kupfer in einer eisenhaltigen Quelle im Park bei Versailles gefunden, und berechnet 28 Milligramme arseniger Säure auf 25000 Liter Wasser.

Die neuen und reichen Kupfererzlager, welche man kürzlich in Australien aufgefunden hat, bieten, wenigstens so weit sie noch durch Tagebau betrieben werden, gegen die gewöhnlichen die Verschiedenheit dar, das Kupfer darin in Gestalt von Oxyd vorkommt, theils gemengt mit Eisenoxyd, theils mit Schwefelkupfer und theils mit Kupferkies, so wie mit mehr oder weniger Gangart. Ronalds [2]) hat darin 15 bis 42 Procent Kupferoxyd oder einen Gehalt von 13,5 bis 38,8 Procent metallischen Kupfers gefunden, die Gangart mit eingerechnet. Kupferoxyd.

Bekanntlich kommt das Antimon im Mineralreiche sowohl als Oxyd als auch als antimonsaures Antimonoxyd vor, welches früher für antimonige Säure gehalten wurde. Ein solches von Losacio in Spanien ist von Blum [3]) beschrieben und von Delff's analysirt worden. Blum schlägt vor, dasselbe *Stiblith* zu nennen. — Eine andere Endigung als *lith*, von λίθος, Stein, hätte sich besser geeignet. Antimonige Säure. Stiblith.

Das lange bekannte Mineral *Nemalit*, welches der Entdecker Nuttal als ein durch kohlensaure Talkerde verunreinigtes Talkerdehydrat erkannte, wurde von Thomson analysirt und für ein basisches Talkerde-Silicat erklärt, wofür es seitdem angenommen worden ist. Es ist jetzt aufs Neue von Connel [4]) analysirt und zusammengesetzt gefunden aus: *Hydrate.* Nemalit.

---

1) L'Institut Nr. 672, S. 383.
2) Chemic Gaz. Nr. 98. S. 463.
3) Jahrb. f. pract. Pharm. XIII, 65.
4) Edinb. Phil. Journ. XLI, 387.

Talkerde	57,86
Eisenoxydul	2,84
Kohlensäure	10,00
Kieselerde	0,80
Wasser	27,96
	99,46

Connel berechnet danach folgende Formel: $\dot{Mg}\dot{C}\dot{H} + 5\dot{Mg}\dot{H}$. Es ist jedoch viel wahrscheinlicher ein Gemenge von Talkerdehydrat mit basischer kohlensaurer Talkerde, gebildet darin als eine Epigenie, in welchem Fall der Kohlensäuregehalt sicher in verschiedenen Stufen variiren wird.

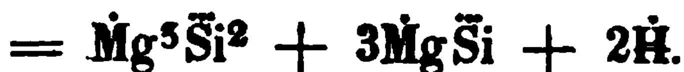
Aluminate. Spinell.

Breithaupt [1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass der Pleonast, welcher bei Bodenmais vorkommt, unter den gewöhnlichen Bestandtheilen auch Zinkoxyd enthält.

Silicate. Talkerdesilicate.

Den im vorigen Jahresberichte, S. 359, angeführten Untersuchungen der Talkarten hat Delesse [2]) noch einige andere hinzugefügt, nämlich 1) den Talk von Rhode-Island, welcher besteht aus:

Kieselsäure	61,75	Sauerstoffgehalt	32,079	15
Talkerde	31,68	. . . . . .	12,260	6
Eisenoxydul	1,70	. . . . . .	0,387	
Wasser	3,83	. . . . . .	4,294	2



$= \dot{Mg}^5\dddot{Si}^2 + 3\dot{Mg}\dddot{Si} + 2\dot{H}$.

2. Einen Steatit von Nyntsch in Ungarn, bestand aus

Kieselsäure	64,85	Sauerstoffgehalt	33,690	15
Talkerde	28,53	. . . . . .	11,353	5
Eisenoxydul	1,40			
Wasser	5,22	. . . . . .	4,520	2



$= 5\dot{Mg}\dddot{Si} + 2\dot{H}$.

---

2) Poggend. Ann. LXIX, 440.

2) Revue industr. et scientif. XXV, 110.

Kühn[1]) hat den Kerolit aus Schlesien analysirt und hat ihn zusammengesetzt gefunden aus: Kerolit.

Kieselsäure	31,26	Sauerstoffgehalt	24,40
Talkerde	46,96	. . . . .	12,10
Wasser	21,22	. . . . .	18,86

$= 2\dot{M}g^5\dddot{S}i^2 + 9\dot{H}$. Die variirenden Gehalte von Thonerde, welche Maak und Meidling (Jahresb. 1846, S. 343) darin fanden, scheinen zufällig zu sein.

Derselbe hat auch den Metaxit analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus: Metaxit.

Kieselsäure	43,48	Sauerstoffgehalt	22,51	6
Talkerde	41,00	. . . . .	15,88	4
Eisenoxydul	2,20	. . . . .	0,49	
Wasser	12,95	. . . . .	11,54	3

Wird das Eisenoxydul als zufällig eingemengtes Oxydoxydul betrachtet, so gibt dies die Formel $2\dot{M}g^2\dddot{S}i + 3\dot{H}$.

Jacobson[2]) hat die Staurolithe von drei verschiedenen Fundorten analysirt und hat dabei sehr variirende Resultate erhalten: Staurolith.

	I	II	III
Kieselsäure	32,99	40,35	38,33
Thonerde	47,92	44,22	45,97
Eisenoxyd	16,65	15,77	14,60
Talkerde	1,66	0,10	2,47.

Nr. 1 war von Airolo in der Nachbarschaft des St. Gotthardts; Nr. 2 aus der Bretragne und Nr. 3 von Polewskoi im Ural.

Da alle drei einerlei Krystallform hatten, so scheint es klar zu sein, dass das Krystallisirende darin nicht

1) Ann. der Ch. und Pharm. XIX, 368.
2) Poggend. Ann. LXVIII, 414.

bloss ein basisches Thonerde-Silicat ist, und dass das Eisenoxyd und die Talkerde auf eine bestimmte Weise der krystallisirenden Verbindung angehören. Wir würden sonst nicht weniger als drei verschiedene Formeln für den Staurolith haben, nämlich $\ddot{A}l^3 \dddot{S}i^2$, $\ddot{A}l^5 \dddot{S}i^4$ und $\ddot{A}l^2 \dddot{S}i$.

Phenakit. Hermann[1]) hat den Phenakit an einem neuen Orte gefunden, nämlich in einer Topasgrube, 5 Werste nördlich von Miask und östlich vom Ilmensee. Er kommt hier mit bläulichen Stilbit und mit Topas in der dortigen Gebirgsart Miassit vor. Auerbach hat eine Zeichnung der vorherrschenden Formeln mitgetheilt, und G. Rose[2]) hat eine allgemeine Uebersicht der Krystallformen des Phenakits geliefert.

Pyrophyllit. Rammelsberg[3]) hat einen characteristischen, farblosen Pyrophyllit aus der Gegend von Spa analysirt, welcher bestand aus:

Kieselsäure	66,14
Thonerde	25,87
Talkerde	1,49
Kalkerde	0,39
Wasser	5,59
	99,48

Rammelsberg glaubt, wahrscheinlich mit grossem Rechte, dass Kalkerde und Talkerde einem dem Pyrophyllit unwesentlichen Doppelsilicat angehören, und gibt daher die Formel $\ddot{A}l \dddot{S}i^3 + \dot{H}$, oder noch genauer $\ddot{A}l^2 \dddot{S}i^5 + 2\dot{H} = \ddot{A}l \dddot{S}i^3 \dot{H} + \ddot{A}l \dddot{S}i^2 \dot{H}$.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 186.
2) Poggend. Ann. LXIX, 143.
3) Das. LXVIII, 513.

Henneberg [1]) hat die Beobachtung gemacht, dass gefärbte Zirkone beim gelinden Erhitzen phosphoresciren, und am stärksten diejenigen davon, welche dadurch farblos werden, so dass von diesen die Lichtentwickelung selbst im Tageslichte sichtbar wird. Sie phosphoresciren nicht mehr als ein Mal. Er fand, dass sich das specif. Gewicht derselben durch das Erhitzen von 4,615 auf 4,71 erhöht. Die untersuchten Zirkone wurden analysirt und sie zeigten dabei die gewöhnliche Zusammensetzung. Zirkon.

L. Svanberg [2]) hat ähnliche Untersuchungen angestellt und dabei gefunden, dass die Zirkone von Expailly nicht im Allgemeinen ihr specifisches Gewicht durch das Glühen verändern, sie mögen dabei Farbe verlieren oder nicht. Das specif. Gewicht derselben fand er = 4,681.

Nachdem er, wie ich im Jahresb. 1846, S. 149 anführte, Norerde in den norwegischen Zirkonen gefunden hatte, verglich er das specif. Gewicht mehrerer Zirkone von verschiedenen Fundorten mit dem constanten specif. Gewicht des Zirkons von Expailly.

1. Der Zirkon von der südwestlichen Seite des Ilmengebirges, 12 Werste von Miask, hatte 4,599.

2. Ein anderer aus derselben Gegend hatte 4,610.

3. Der Zirkon von Fredriksvärn in Norwegen zeigte 4,531.

4. Der Zirkon von Ceylon, welcher aus farblosen, abgenutzten und abgerundeten Körnern bestand, wog 4,453.

5. Der Zirkon aus der Eisengrube zu Soelberg,

---

1) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 508.
2) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förh. IV, 54.

zu Naes' Eisenhütte in Norwegen gehörend, hatte 4,375.

6. Der Zirkon aus dem Gebirge bei der Byströms-Villa im Thiergarten bei Stockholm hatte 4,222.

7. Der Zirkon vom Carthagobacken, Kungsholmen in Stockholm, = 4,072.

Als er dann diese specif. Gewichte unter einander verglich, so zeigte es sich, dass die beiden ersten als gleich angesehen werden können, dass 3 und 4 mit einer Mittelzahl von 0,0765 von einander in der Reihenfolge, wie sie angeführt wurden, abweichen, aber so, dass der fünfte Zirkon um 2 Mal mit dieser Zahl von dem vierten, und der sechste ebenfalls um 2 Mal damit von dem fünften abweicht. Er lässt es im Uebrigen dahin gestellt sein, ob diese Regelmässigkeit mehr als scheinbar ist, was sich wohl durch Wägen der Zirkone von einer grösseren Anzahl von Fundorten ausweisen würde.'

Doppelsilicate. Periklin.

Haidinger [1]) ist Rose's Ansicht beigetreten, dass Mohs' Periklin nicht als eine eigne Species angesehen werden muss, sondern dass er nur eine Abart von dem Natron-Feldspath, Albit, ist.

Loxoklas.

Dagegen hat Breithaupt [2]) einen Oligoklas von Hammond, in dem nordamerikanischen Freistaate New-York, als eine eigenthümliche Species aufgenommen, welche er *Loxoklas* nennt, von λοξος, quer, weil sie einen quergehenden Durchgang hat. Die Analyse wies jedoch aus, dass sie die Zusammensetzung des Oligoklas hat.

Feldspath.

In Bezug auf den Einwurf, welcher gegen Fownes' Entdeckung der Phosphorsäure als eine allge-

---

[illegible]d. Ann. LXVIII, 471.

[illegible], 419.

meine zufällige Einmengung in Gebirgsarten gemacht worden ist, hat derselbe [1]) einen Feldspath von Boulay-Bay, Jersey, analysirt, und daraus Phosphorsäure ohne Schwierigkeit ausgezogen.

Riegel [2]) hat eine Menge Zeolithe von Nieder- Zeolithe. kirchen untersucht, nämlich den Skolezit, Mesolith, Mesotyp, Stilbit, Analcim, Prehnit und Laumonit. Seine Resultate stimmen mit denen älterer Analysen überein. Unter diesen kommt ein eigenthümlicher Zeolith von demselben Fundort vor, welchen Breithaupt mit dem Namen *Osmelit* bezeichnet, wegen des Thon- Osmelit. geruchs, welchen derselbe beim Anhauchen entwickelt. So viel ich weiss, ist er früher nicht analysirt worden. Riegel fand in verschiedenen Stufen davon:

	1	2	3
Kieselsäure	58,33	59,14	58,00
Thonerde	13,85	7,10	8,33
Kalkerde	10,42	14,85	18,30
Eisenoxyd	1,15	0,90	0,90
Manganoxyd	—	—	0,12
Wasser	16,10	17,40	15,00
	99,85	99,39	100,65

Bei einer so ungleichen Grundmischung kann keine Berechnung für eine Zusammensetzungsformel gemacht werden. Erwägt man sie aber alle drei vergleichend, so zeigt es sich, dass sie zwei Doppelsilicate von $\dot{C}a^3\dddot{S}i$ und $\dddot{A}l\dddot{S}i^2$ enthalten, von denen eines $\dot{C}a^3\dddot{S}i + \dddot{A}l\dddot{S}i^2 + 6\dot{H}$ sein könnte, (die Analyse von 1 gibt $7\dot{H}$) und das andere eine grössere Atomen-Anzahl von $\dot{C}a^3\dddot{S}i$ enthalten dürfte.

1) Chem. Gaz. Nr. 100, p. 495.
2) Jahrb. für pract. Pharm. XIII, 1.

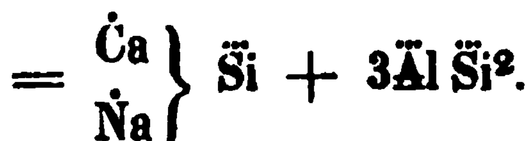
Haydenit. Delesse [1]) hat den Haydenit (Jahresb. 1841, S. 217), eine grünbraune Zeolithart aus der Gegend von Baltimore analysirt, und hat darin gefunden:

Kieselsäure	49,5
Thonerde } Eisenoxyd }	23,5
Kalkerde	2,7
Talkerde	Spur
Kali	2,5
Wasser	21,0,

woraus er schliesst, dass er ein Chabasit ist, worin ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersezt ist.

Kalkoligoklas. L. Svanberg [2]) hat den Hafnefjordirt oder Kalkoligoklas als einen Bestandtheil einer Felsart gefunden, welcher in der Umgegend von Sala bei Mellandamsbacken vorkommt. Er hat 2,69 specif. Gewicht und besteht aus:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	59,662		31,004
Thonerde	23,276	. . . . . .	10,885
Eisenoxyd	1,181	. . . . . .	0,354
Kalkerde	5,173	1,474 }	. . 3,345
Talkerde	0,363	0,140 }	
Kali	1,745	0,296 }	
Natron	5,609	1,435 }	
Glühverlust	1,017		
Unzersetztes	0,818		
	98,884		



$$= \left.\begin{matrix}\dot{C}a \\ \dot{N}a\end{matrix}\right\} \dddot{S}i + 3\dddot{A}l\,\dddot{S}i^2.$$

Achmit. v. Kobell hat zu zeigen gesucht, dass die aus

1) Revue industr. et scient. XXV, 107.
2) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förh. III, 111.

meiner Analyse abgeleitete Formel für den Achmit $= \dot{N}a\ddot{S}i + \ddot{F}e\ddot{S}i^2$ (Jahresb. 1823, S. 94) nicht richtig sein könne, weil er darin $3\frac{1}{4}$ Proc. Titansäure und ausserdem Eisenoxydul (Jahresb. 1840, S. 307) gefunden habe. Rammelsberg[1]) hat den Achmit auf einen Gehalt an Eisenoxydul untersucht, konnte dieses aber nicht darin entdecken, woraus er den Schluss zieht, dass die Formel richtig ist und dass der Achmit mit Titaneisen gemengt vorkommen kann, in welchem Falle natürlich die Analyse sowohl Titansäure als auch Eisenoxydul geben muss.

Dichroit.

Haidinger[2]) hat, ausser einigen neuen Betrachtungen über den Farbenwechsel des Dichroits, die Krystallform desselben in Erwägung gezogen, und ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass der Cordierit, Fahlunit, Weissit, v. Bonsdorff's wasserhaltiger Cordierit, Pinit, Gigantolith, Chlorophyllit, Praseolit und Esmarkit die dem Dichroit angehörige Krystallform haben, und dass, wenn die relativen Verhältnisse ihrer Bestandtheile abweichen, dies eine Wirkung von Pseudomorphose sein kann.

Thuringit.

Rammelsberg[3]) hat den Thuringit von Saalfeld analysirt. Er gibt mit Salzsäure gelatinirte Kieselsäure und besteht aus:

Kieselsäure	22,41	Sauerstoffgehalt . . .		11,64
Eisenoxyd	21,94	. . . .		6,58
Eisenoxydul	42,60	. . . .	9,47	9,92
Talkerde	1,16	. . . .	0,45	
Wasser	11,89	. . . .		10,57

Dies gibt die Formel $3\dot{F}^3\ddot{S}i + \ddot{F}e^2\ddot{S}i + 12\dot{H}$.

1) Poggend. Ann. LXVIII, 505.
2) Das. LXVII, 441.
3) Das. LXVIII, 515.

Epidot. **Rammelsberg**[1]) hat ein Paar Epidote von verschiedenen Fundorten analysirt, und **Kühn**[2]) sowohl den Zoisit als auch den Epidot von mehreren Orten. Es würde zu weitläufig werden, wenn ich hier alle analytischen Resultate aufstellen wollte, welche darin mit einander übereinstimmen, wie beide Verf. aufmerksam machen, dass die gewöhnliche für den Epidot angenommene Formel $\dot{R}^5\dddot{S}i + \ddot{\text{R}}\dddot{S}i$ nicht constant ist, weder in dem Verhältnisse zwischen $\dot{R}$ und $\ddot{\text{R}}$, noch in Rücksicht auf die Sättigung mit Kieselsäure, woraus zu folgen scheint, dass die Verbindungsart, welche der Form angehört, noch zu erforschen übrig ist.

Gehlenit. **Kühn**[3]) hat den Gehlenit analysirt. Die eine Probe davon war heller, fast olivenfarben, und die andere schmutzig dunkelgrün. Die Analysen gaben:

Kieselsäure	30,47	29,52
Thonerde	17,79	19,00
Eisenoxyd	7,30	—
Eisenoxydul	—	7,25
Talkerde	2,99	1,41
Kalkerde	36,97	36,55
Wasser	3,62	5,55
	99,14	99,28

Er hält den Unterschied im Wassergehalt für wesentlich, was er doch wohl nicht sein kann, da beide Proben isomorph waren, und er stellt mit der Annahme, dass in dem ersteren Thonerde durch Eisenoxyd und in beiden Kalkerde durch Eisenoxydul und Talkerde ersetzt wird, die Formel $4\dot{C}a^3\dddot{S}i^2$

1) Poggend. Ann. XLVIII, 509.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 373.
3) Das. S. 371.

$+ 9\ddot{A}l\ddot{S}i^2$ auf, verbunden mit 3 Atomen Wasser in dem ersteren und mit 9 Atomen Wasser auf 2 Atome von dem Doppelsilicat in dem zweiten. Wahrscheinlich ist jedoch diese Verbindung nicht richtig durch diese Formeln dargestellt, wiewohl die Analyse für jetzt keine Anleitung zu einer anderen Zusammenpaarung gibt.

Scheerer[1] hat unter dem Namen *Neolit*, von νεος, neu, ein talkartiges Mineral beschrieben, welches fortfährt, sich in der Aslakgrube, einer der Näskilsgruben in der Nachbarschaft von Arendal in Norwegen, zu bilden. Diese Grube wird in näherer und weiterer Entfernung von tiefen und jetzt mit Wasser gefüllten alten Gruben umgeben, deren Wassersäulen in Folge des starken Drucks durch die umgebende Gebirgsart dringen, welche reich an talkerdehaltigen Mineralien ist, von deren Bestandtheilen das Wasser kleine Quantitäten auflöst, die sich wieder an den Punkten daraus absetzen, wo es in der Aslakgrube hervorsiokert, eine neue, dem Talk ähnliche Verbindung bildend, welche sich theils in den Rissen absetzt und theils die Wände und lose liegenden Steine überzieht. Neolit.

Das Mineral kommt sowohl krystallinisch, theils in Blättern, theils in concentrischen Büscheln und theils in einer dem Wawellit ähnlichen Strahlenform, als auch einem grossen Theil nach derb vor. Die Farbe ist grün in mehreren Abstufungen, der Glanz variirt zwischen Fettglanz und Seideglanz. Das specif. Gewicht nach langem Trocknen bei $+ 100^0$ wurde $=$ 2,77 gefunden.

---

1) Öfvers. af. K. Vet. Acad. Handl. IV, 70.

Zwei Analysen davon gaben ungleiche Resultate:

Kieselsäure	52,28	47,35
Thonerde	7,33	10,27
Talkerde	31,24	24,73
Eisenoxydul	3,79	7,92
Manganoxydul	0,89	2,64
Kalkerde	0,28	—
Wasser	4,04	6,28.

Es ist klar, dass diese variirenden Resultate zu keiner bestimmten chemischen Formel führen. Aber als er die Thonerde als Aluminat von der Talkerde betrachtete, $\frac{2}{3}$ ihres Sauerstoffs zu dem der Kieselsäure legte, und das Wasser als Talkerde ersetzend annahm, indem $\frac{1}{3}$ von dem Sauerstoff des Wassers zu dem der Talkerde gelegt wird, so bekam er von beiden Analysen die gemeinschaftliche polymerisch-isomorphische Formel $(\dot{R})^3(\dddot{Si})^2$, welche nach seinen Berechnungen die Formel für eine gleiche Berechnung des Talks ist.

Mineral aus Nachbarschaft von Helsingfors.

Moberg hat in einem Gange eines Gebirges von granitartigem Gneiss an dem Brunnenpark bei Helsingfors ein Mineral gefunden, welches Pipping[1]) unter seiner Leitung analysirt hat.

Es ist graulichgrün gefärbt, höchst ähnlich dem Salit von Sala, grosse Massen bildend von zuweilen 12 Zoll Durchmesser. Es ist nicht krystallisirt, hat aber drei deutliche Durchgänge, welche sich einander unter 90°, 80° und 70°, zuweilen 75° schneiden, ist undurchsichtig, wenig glänzend, hat 3,166 specif. Gewicht und gibt ein weisses Pulver. Der Bruch

1) Undersökning af ett invid Helsingfors funnet Mineral. Acad. Dissert. af K. T. Pipping, under Praes. af A. Moberg. Helsingfors, 1846.

ist splittrig und die Härte die des Feldspaths. Vor dem Löthrohre schmilzt es langsamer und schwieriger als Augit oder Hornblende. Von Borax wird es schwierig mit Eisenfarbe aufgelöst, gleichwie auch von Phosphorsalz, aber mit Zurücklassung eines Kieselskeletts. Mit Soda schmilzt es zu einer grüngelben Schlacke.

Es besteht aus:

Kieselsäure	57,20	Sauerstoffgehalt . . .		29,72
Kalkerde	21,20	. . . .		6,06
Talkerde	9,45	. . . .	3,66	
Eisenoxydul	11,75	. . . .	2,61	6,52
Manganoxydul	1,15	. . . .	0,25	
Thonerde	0,20	. . . .		0,09
	100,95.			

Mit Ausschliessung des Manganoxyduls und der Thonerde entsteht die Formel $3\dot{C}a\,\dddot{S}i + \left.\begin{matrix}\dot{M}g^3\\ \dot{F}e^3\end{matrix}\right\}\dddot{S}i^2$ oder $CS^3 + \begin{matrix}M\\f\end{matrix}S^2$, welche die für den Amphibel oder die Hornblende ist..

v. Kobell [1]) hat das Kupferpecherz von Turinsk analysirt, und es zusammengesetzt gefunden aus: Kupferpecherz.

Kieselsäure	9,66	Sauerstoffgehalt	5,01
Kupferoxyd	13,00	. . . .	2,62
Eisenoxyd	59,00	. . . .	18,08
Wasser	18,00	. . . .	16,00

Er hält es für ein Gemenge von Eisenoxydhydrat, $\dddot{F}e^2\dot{H}^3$, mit $\dot{C}u^3\dddot{S}i^2 + 6\dot{H}$. Dass das Kupfer völlig oxydirt ist, zeigt sich daraus, dass sich die Lösung in starker Salzsäure nicht beim Verdünnen trübt.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 208.

Titanate und *Niobate.* Aeschynit.

Hermann [1]) hat den Aeschynit analysirt und hat ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Niobsäure	35,05
Titansäure	10,56
Zirkonerde?	17,58
Eisenoxydul	4,32
Yttererde	4,62
Lanthanoxyd	11,13
Ceroxydul	15,59
Wasser mit einer Spur Fluor	1,66
	100,51

Niobit.

Hermann [2]) hat ferner den Niobit (Columbit) in derselben Grube östlich vom Ilmensee gefunden, worin er auch den Ittroilmenit gefunden hatte. Er ist krystallisirt und von Auerbach ist eine Zeichnung der Krystalle hinzugefügt worden, welche mit Rose's Messung und Beschreibung der Form des amerikanischen übereinstimmt. Das specif. Gewicht war nach einer Mittelzahl = 5,57.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Tantalähnlichen Körpern	80,47
Eisenoxydul	8,50
Manganoxydul	6,09
Talkerde	2,44
Yttererde	2,00
Uranoxydul	0,50
	100,00.

Vor dem Löthrohre kann keine Reaction auf Uran hervorgerufen werden. Er glaubt, dass das Uranoxydul und die Yttererde von Yttroilmenit herrühren, mit dem der Niobit häufig verwachsen ist.

1) Journ. f. pract. Chem. XXIX, 116.

2) Das. XXXVIII, 121.

Das von Hermann analysirte Mineral, antimonsaures Bleioxyd (Jhrsb. 1847, S. 335), von unbekanntem Fundorte, hat er nachher [1]) in einer anderen Mineraliensammlung mit der Aufschrift Antimonocher von Nertschinsk angetroffen, wonach er annehmen zu können glaubt, dass dieses seltene Mineral von da herstammt. *Antimonsaures Bleioxyd.*

Th. Martius [2]) stellt die Vermuthung auf, dass der fettartige Ueberzug, womit die aus Ostindien kommenden Krystalle des Tinkals mehr oder weniger versehen sind, von Oel herrührt, mit dem die Krystalle beim Einpacken überzogen werden, um dadurch die Abnutzung und das Verstäuben beim langen Landtransport zu verhindern. Dasselbe soll auch mit Edelsteinen geschehen. Durch die Länge der Zeit wird das Oel von dem Natron an der Oberfläche der Krystalle unvollkommen verseift. Tinkal.

Kühn [3]) hat mehrere Bitterspäthe von verschiedenen Fundorten analysirt, und es hat sich dabei herausgestellt, dass kohlensaure Kalkerde und kohlensaure Talkerde in mehreren verschiedenen Verhältnissen zusammenkrystallisirt vorkommen. *Carbonate.* Bitterspäthe.

Breithaupt [4]) hat unter dem Namen *Manganocalcit* ein fleischrothes, strahliges (arragonitartiges?) Doppelcarbonat von Chemnitz als eine eigenthümliche Species aufgenommen. Nach Rammelsberg's Analyse besteht es aus: Manganocalcit.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII 191.
2) Buchn. Repert. Z. R. XLII, 23.
3) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 363.
4) Poggend. Ann. LXIX, 429.
5) Das. LXVIII, 511.

Kohlensaurem Manganoxydul	67,18
Kohlensaurer Kalkerde	28,81
Kohlensaurer Talkerde	9,97
Kohlensaurem Eisenoxydul	3,22

Pistomesit. Mit dem Namen ***Pistomesit*** bezeichnet Breithaupt[1]) ein Doppelcarbonat von Talkerde und Eisenoxydul, welches bei Flackau im Salzburger Kreise vorkommt. Es ist blassgelb und sein Spaltungs-Rhomboëder hat 107° 13″ Neigung. Es hat die Härte des Flussspaths, ein specif. Gewicht von 3,4, und ist von Fritzsche analysirt worden, welcher es aus $2\dot{Fe}\ddot{C} + 3\dot{Mg}\ddot{C}$ zusammengesetzt fand. Der Mesitin besteht aus $\dot{Fe}\ddot{C} + \dot{Mg}\ddot{C}$.

Buratit. Delesse[2]) hat ein Doppelcarbonat von Zinkoxyd, Kupferoxyd und Kalkerde analysirt, und es ***Buratit*** genannt. Es kommt bei Loktefskoi im Altai, bei Chessy in der Nachbarschaft von Lyon und bei Temperino in Toskana vor. Der Name ist eine Ehrenbezeugung für Burat, welcher es von Toscana mitgetheilt hat. Es bildet bläuliche Nadeln mit vierseitiger Zuspitzung, hat 3,32 specif. Gewicht, und ist zusammengesetzt aus

Zinkoxyd	32,02	Sauerstoffgehalt 6,31	14,67
Kupferoxyd	29,46	 5,94	
Kalkerde	8,62	 2,62	
Kohlensäure	21,45	. . . .	15,60
Wasser	8,45	. . . .	7,51

$= \left.\begin{matrix}\dot{Zn}^2\\ \dot{Cu}^2\\ \dot{Ca}^2\end{matrix}\right\}\ddot{C} + \dot{H}$. Wiewohl diese Formel durch die

---

1) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förh. III, 212.

2) L'Institut, Nr. 669, S. 359 und in Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 478.

Analyse bestätigt zu werden scheint, so sieht es doch nicht wahrscheinlich aus, dass nicht die Kalkerde auf Kosten der anderen schwachen Basen, besonders im wasserhaltigen Zustande, neutrale kohlensaure Kalkerde bilden sollte. Dies hat auch Delesse bemerkt, aber er zieht die angeführte Formel als einfacher vor. Die drei Basen kommen als kohlensaure am allgemeinsten in Gestalt von $\dot{C}a\ddot{C}$, $\dot{C}u^2\ddot{C}$ und $\dot{Z}n^3\ddot{C}$ vor. Berechnet man danach den Sauerstoff in dem Kohlensäuregehalte von den Basen, so erhält man 15,38, was also näher dem gefundenen Resultat als der angegebenen Formel kommt. Das Mineral besteht dann aus $\dot{C}a\ddot{C} + \dot{C}u^2\ddot{C} + \dot{Z}n^3\ddot{C} + 3\dot{H}$, jedoch mit einiger Abweichung von den gefundenen Zahlen. Die Zusammensetzung variirte davon sowohl in dem von Chessy als auch in dem von Temperino.

Wolfram.

Rammelsberg[1]) hat eine Analyse des Wolframs in der Absicht angestellt, um zu erfahren, ob die von Schaffgotsch aufgestellte Ansicht gegründet sei, dass das Mineral nicht aus $\dot{F}e\ddot{W}$, sondern aus $\dot{F}e\dddot{W}$ bestehe (Jahresb. 1842, S. 212), oder nach Margueritte (Jahresb. 1845, S. 322.) aus $\ddot{F}e\ddddot{W}$. Die letzteren Ansichten fand er, gleichwie Ebelmen vor ihm, nicht bestätigt.

Arseniate. Strahlerz.

Rammelsberg[2]) hat das Strahlerz von Cornwall analysirt und darin gefunden

Arseniksäure	29,71	Sauerstoffgehalt	10,31	10,67
Phosphorsäure	0,61	. . . . . .	0,36	
Kupferoxyd	60,00	. . . .		12,10
Eisenoxyd	0,39			
Kalkerde	0,50			
Kieselsäure	1,12			
Wasser	7,64	. . . .		6,79

1) Poggend. Ann. LXVIII, 517. 2) Das. S. 510.

$\dot{C}u^2\ddot{\ddot{A}}s + 3\dot{C}u\dot{H}$. Dieselbe Formel hat Damour (Jahresb. 1847, S. 377) gefunden.

Arseniosiderit. Rammelsberg [1]) hat ferner den Arseniosiderit untersucht (Jahresb. 1845, S. 324). Das specif. Gewicht war = 3,88, und die Zusammensetzung:

Arseniksäure	39,16	Sauerstoffgehalt	13,59
Eisenoxyd	40,00	. . . .	12,00
Kalkerde	12,18	. . . . . .	3,46
Wasser	8,66	. . . . . .	7,69
	100,00		

Er berechnet danach die Formel $2\dot{C}u^5\ddot{\ddot{A}}s\dot{H}^2 + 3\dddot{\bar{F}}e\ddot{\ddot{A}}s\dot{H} + \dddot{\bar{F}}^2\dot{H}^3$.

Condurrit. v. Kobell [2]) hat den Condurrit, welcher nach Faraday = $\dot{C}u^6\dddot{A}s + 4\dot{H}$ ist, untersucht, und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Kupferoxydul	79,00
Eisenoxyd	3,47
Arseniger Säure	8,03
Wasser	9,50

Wasser löste daraus beim Kochen arsenige Säure auf, und daraus schliesst er, dass er nichts anderes sei, als ein Gemenge von Kupferoxydul, in Gestalt von Rothkupfererz, mit arseniger Säure und Eisenoxyd, nebst Gangarten.

Dieser Schluss scheint jedoch nicht wahrscheinlich, denn a) kann man nicht einsehen, in welcher Form das Mineral 9½ Proc. Wasser enthält, da das Rothkupfererz kein Kupferoxydulhydrat ist, und da das Wasser, welches das Eisenoxyd aufnimmt, unbedeutend ist. Dieses Wasser hat sich also in einer chemischen Verbindung befunden, und seine Quantität entspricht

1) Poggend. Ann. LXVIII, 508.

2) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 204.

demselben Sauerstoffgehalt, wie die des Kupferoxyduls. b) Kann man aus unlöslichen basischen Salzen durch Kochen mit Wasser einen guten Theil der arsenigen Säure ausziehen, wie dies leicht stattfindet, wenn man z. B. Schweinfurter Grün mit Wasser kocht.

Phosphate. Struvit.

Teschemacher[1]) hat in dem Guanolager an der Saldenha Bay eben so angeschossenen Struvit gefunden, wie Ulex (Jahresb. 1847, S. 336) in der Hamburger Erde. Unbekannt mit dieser vorhergegangenen Auffindung hat er dafür den Namen *Guanit* vorgeschlagen.

In diesem Lager hat er ferner Krystalle von zweifach-kohlensaurem Ammoniumoxyd und verwitterte, Nummuliten ähnliche Muschelschalen gefunden.

Phosphorsaures Kupferoxyd.

Hermann[2]) hat bei Tagilsk eine Menge verschiedener Arten von phosphorsaurem Kupferoxyd gefunden, nämlich Libethenit, Phosphorochalcit und Ehlit, aber ausser diesen noch zwei, vorher noch nicht bekannte, welchen er neue Namen gegeben hat, nämlich

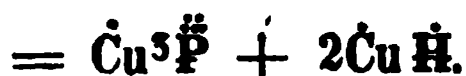
Dihydrit.

a) *Dihydrit*, eigentlich nichts anderes als eine Abart vom Phosphorochalcit, der aber nur 2 Atome Wasser enthält, nach welcher Veranlassung er den unpassenden Namen gewählt hat, welcher aus demselben Grunde hundert anderen Salzen gegeben werden könnte.

Er krystallisirt in rhombischen Prismen (ein und ein gliedriges System), aber selten regelmässig. Die Farbe ist dunkel smaragdgrün, das specif. Gewicht ist nicht angegeben worden, die Härte = 4,4. Er bestand aus:

1) Phil. Magaz. XXVIII, 546.
2) Journ. für pract. Chem. XXXVII, 175.

Phosphorsäure	25,304
Kupferoxyd	68,211
Wasser	6,485



$= \dot{C}u^5\ddot{\bar{P}} + 2\dot{C}u\dot{H}$.

Tagilit.

b) *Tagilit.* Er bildet warzen- oder blumenkohlähnliche Auswüchse von smaragdgrüner Farbe und von geringem Zusammenhang. Specif. Gewicht = 3,50. Er bestand aus:

Phosphorsäure	26,44
Kupferoxyd	61,29
Eisenoxyd	1,50
Wasser	10,77

$= \dot{C}u^4\ddot{\bar{P}} + 3\dot{H}$. Er hat auch die drei anderen Arten analysirt, aber er gibt nicht an, dass er sie bei der Prüfung frei von Arseniksäure gefunden habe, was jedoch selten der Fall ist.

Sulfate. Schwefelsaure Thonerde.

Herapath [1]) hat in New South Wales natürliche krystallisirte schwefelsaure Thonerde gefunden, welches Mineral dort reichlich vorkommen soll. Es bestand, wie gewöhnlich aus $\bar{\bar{A}}l\dddot{S}^3 + 18\dot{H}$.

Schwerspath.

Rammelsberg [2]) hat einen Schwerspath aus der Braunkohlengrube Görzig in Anhalt Cöthen analysirt. Er war in kleinen unregelmässigen Krystallen angeschossen und bestand aus 83,48 schwefelsaurem Baryt, 15,12 schwefelsaurem Strontian und 0,89 schwefelsaurem Kalk.

Polyhalit.

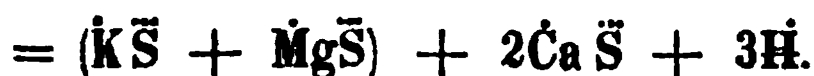
Derselbe hat auch den Polyhalit von Aussee in Steyermark analysirt, und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Chem. Gaz. Nr. 97, p. 422.

2) Poggend. Ann. LVIII, 514. 512.

Schwefelsaurer Kalkerde	45,43
Schwefelsaurer Talkerde	20,59
Schwefelsaurem Kali .	28,10
Kochsalz	0,11
Eisenoxyd	0,33
Kieselsäure	0,10
Wasser	5,24
	100,00.


$= (\dot{K}\dddot{S} + \dot{M}g\dddot{S}) + 2\dot{C}a\dddot{S} + 3\dot{H}.$

Mineralien organischen Ursprungs. Braunkohle.

Zur Bestimmung des Werths als Brennmaterial hat Graeger [1]) verschiedene Arten von Braunkohle analysirt, wovon ich die Zahlenresultate mittheilen will:

Bestandtheile:	Meissner Glanzkohle.	Meissner Schwarzkohle.	Meissner Braunkohle.	Hirschberger Glanzkohle.	Hirschberger Braunkohle.	Fahlbaeher Schwarzkohle.	Glück auf, Mühlhausen, Braunkohle.
Kohlenstoff	82,00	62,18	58,90	72,90	62,9	69,6	36,6
Wasserstoff	4,20	5,47	5,36	5,70	5,7	5,5	4,4
Sauerstoff } Stickstoff }	5,90	18,05	21,63	18,40	17.0	18,4	11,8
Schwefel	3,90	9,30	6,61	0,70	7,8	8,0	—
Asche	4,00	5,00	7,50	2,30	6,6	7,5	47,2

Honigstein.

Der im vorigen Jahresberichte, S. 381, angeführte Honigstein von Walchow ist von Duflos [2]) untersucht worden, wobei es nicht bestimmt ausgemittelt wurde, ob er Honigsteinsäure enthält. Er löst sich sowohl in Salzsäure als auch in Kalilauge auf, und werden diese Lösungsmittel gesättigt, so schlägt sich das Aufgelöste nieder, ohne dass die Bestandtheile getrennt werden, und kaustisches Ammoniak zieht daraus keine Honigsteinsäure aus. Bei + 150° verliert er 28 bis 34, und im Glühen 11 bis 17 Procent.

---

1) Archiv d. Pharm. XLVIII, 34.

2) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 323.

Der Rückstand ist Thonerde. Ob diese Honigsteinsäure enthielt, ist also nicht bestimmt worden. Es bleibt noch übrig die Thonerde von dem organischen Körper, womit sie verbunden ist, auf eine solche Weise zu scheiden, dass dieser auf seine Eigenschaften untersucht werden kann. Vielleicht ist er etwas anders als Honigsteinsäure.

Gas in Kohlengruben. Graham [1]) hat das entzündliche Gas aus zwei englischen Kohlengruben analysirt. Das eine von Gateshead bestand aus:

CH^4	94,2
Stickgas . . .	4,5
Sauerstoffgas .	1,3

Das specif. Gewicht wurde = 0,5802 gefunden; nach der Rechnung ist es = 0,5813.

Das andere von Killingworth bestand aus:

CH^4	82,5
Stickgas . . .	16,5
Sauerstoffgas .	1,0

Das gefundene specif. Gewicht = 0,6306, berechnet = 0,6308.

Keines von beiden Gasen verminderte sein Volum durch einen Zusatz von Sauerstoffgas und Platinschwarz, und Kalium konnte darin geschmolzen werden, ohne dass sich das Gas zersetzte. Es enthielt also weder Wasserstoffgas noch Kohlenoxydgas.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 213.

Pflanzenchemie.

Kuhlmann [1]) hat Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Düngungsmittel auf das Wachsthum der Pflanzen angestellt. Diese Versuche, welche alljährlich mit aller der Genauigkeit fortgesetzt werden, welche man mit Recht von einem technischen Wissenschaftsmann erwarten kann, scheinen für den rationellen Ackerbau von grosser Wichtigkeit zu werden, wenn auch die in jedem Jahr gewonnenen Resultate für nichts mehr als für ein Näherkommen zu den Grundsätzen angesehen werden können, welche erst durch eine länger fortgesetzte Erfahrung bestätigt werden dürften. Die jetzt mitgetheilten Versuche, in Betreff deren Einzelheiten ich auf die Abhandlung verweise, scheinen darzulegen:

Wirkung verschiedener Düngungsmittel auf Pflanzen.

Dass für Cultur-Gewächse der Stickstoffgehalt die Wirksamkeit des Düngungsstoffs bestimmt, mag sich darin dieser Stickstoff in Gestalt von Ammoniumoxyd, und dieses verbunden mit einer Säure, oder als Salpetersäure, oder in Gestalt von stickstoffhaltigen organischen Körpern befinden. Die Ammoniumoxydsalze geben jedoch meistens einen etwas geringeren Erfolg, als wenn der Stickstoff z. B. in Gestalt von Salpeter-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 138.

säure vorhanden ist, was eine natürliche Folge davon zu sein scheint, dass sie durch kohlensaure Salze, besonders durch kohlensaure Kalkerde, zersetzt werden, wobei dann immer etwas von dem freigewordenen Ammoniak wegen seiner Flüchtigkeit in die Luft zerstreut wird.

Salpetersaure Salze wirken hauptsächlich durch ihre Säure; die Base derselben scheint jedoch nicht ohne allen Einfluss zu sein, in sofern salpetersaures Natron eine bemerkbar grössere Wirkung als salpetersaure Kalkerde hervorbringt, wenn sie in Quantitäten angewandt werden, worin die Salpetersäure gleich gross ist.

Dagegen äussern phosphorsaure Salze für sich keine bemerkenswerthe grössere Wirkung, wenn die Erde davon vorher den hinreichenden Vorrath enthält, welchen die darauf wachsende Erndte bedarf.

Organische, unverwesete Stoffe, welche keinen Stickstoff enthalten, z. B. fette Oele und Traubenzucker, zeigen entweder keine oder nur eine schwächende Wirkung, so dass die düngende Kraft, welche Oelkuchen zeigen, nicht von dem darin enthaltenen Oel zu entstehen scheint, sondern nur von ihren übrigen stickstoffhaltigen Bestandtheilen.

Die düngende Kraft, welche von in Wasser löslichen Salzen herrührt, scheint durch die erste Erndte erschöpft zu werden.

Wachsthum der Pflanzen in Erde ohne organische Stoffe.

Fürst Salm Horstmar[1] hat einige Versuche bekannt gemacht, Samen in völlig ausgeglühete Mineralstoffe zu pflanzen, so dass nicht die geringsten Einmengungen von organischen Ueberresten vorhanden waren, aber mit einem Zusatz von Holz-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 431.

asche, gebrannten Knochen, wenigem salpetersauren Ammoniak und wenigem phosphorsauren Ammoniak-Natron. Ein Haferkorn gab drei Halme und 153 reife, ausgewachsene Samen, die nach dem Trocknen bei + 109° drei Grammen wogen. Die Halme und Aehren wogen, bei + 97° getrocknet, 2,95 Grammen.

Ein Samen von Raps gab 240 vollständig ausgebildete Samen, welche 0,524 Grammen wogen. Die getrocknete Pflanze ohne Samen wog sehr nahe 0,915 Gramm.

Buchwaizen schoss zwar hoch auf, aber er gab nur 5 Samen, so wie auch nur dünne Blätter und Stengel.

Es ist also klar, dass von diesen Gewächsen der Kohlenstoff und Wasserstoff aus der Luft und aus dem Wasser entnommen worden sein muss. Ein vergleichender Versuch in einem dunklen Zimmer würde sehr aufklärend gewesen sein.

Hruschauer [1]) hat Untersuchungen über Gewächse angestellt, welche in einem für sie weniger gewöhnlichen Boden aufgezogen worden waren, z. B. über solche, welche hauptsächlich einem Kalkboden angehören, aber auf glimmerschiefrigem Gneiss aufgewachsen waren, und er hat durch eine Vergleichung der Bestandtheile der Asche von den verschiedenen Pflanzenstellen gezeigt, dass wenn die für die Pflanze erforderlichen unorganischen Bestandtheile in der für dieselbe weniger gewöhnlichen Gebirgsart enthalten sind, die Pflanze sich dieselben aneignet, wenn auch nicht völlig in derselben Quantität, wie in dem natürlichen Erdreich dafür. Einfluss des Erdreichs.

Krocker [2]) hat das Vorkommen von Ammoniak Ammoniak in der Ackererde.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 198.
2) Ann. der Ch. und Pharm. LVIII, 381.

in der Ackererde untersucht, welche nicht gedüngt worden war, und er hat es darin allgemein verbreitet gefunden, bis zu einer Tiefe von 1 Fuss und darüber. Die Versuche geschahen auf die Weise, dass er die lufttrockne Erde mit Natronkalk behandelte und das entwickelte Ammoniak in Platinsalmiak verwandelte. Auf diese Weise untersuchte er 15 verschiedene Erdproben. Der Gehalt an Ammoniak war am stärksten im Thon und am schwächsten im Sand. In reinem Sand fand er jedoch 0,031 von 1 Procent, und der Thon, in dem Zustande, worin er zum Düngen geeignet angesehen wurde, enthielt vor seiner Anwendung 0,17 Procent, das Maximum seiner Versuche. Nach diesen Versuchen hat er die Quantität von Ammoniak in einem Erdlager von 1 Hektare und von 25 Centim. (10 Zoll) Tiefe berechnet. Besteht es aus reinem Sand, so beträgt das Ammoniak darin 4045, und wenn es guter Thon ist, 20314 Rheinl. Pfund. Zwischen diesen Resultaten variirten die von seinen anderen Versuchen.

Analyse der Ackererde.

Müller[1]) hat zwei sorgfältige Analysen der Ackererde aus den Niederungen der nordöstlichen Nordseeküste ausgeführt. In Betreff der Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung hinweisen.

Wirkung verdünnter Säuren auf lebende Pflanzen.

Braconnot[2]) hat mit zahlreichen Versuchen dargelegt, dass selbst sehr verdünnte Säuren, sowohl unorganische als auch organische, tödtend auf lebende Pflanzen einwirken. Er fand, dass auf abgeschnittene Pflanzentheile eine ähnliche Wirkung ausgeübt wird, wenn man sie in einen mit vielem Wasser verdünnten Harn, frischen oder gefaulten, stellt.

1) Archiv d. Pharm. XLVII, 1.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 157.

Ich führte im Jahresberichte 1846, 411, die Untersuchungen von Schulz an, welche darzulegen schienen, dass lebende grüne Pflanzen Sauerstoffgas in einem von Kohlensäure freien Wasser entwickeln, nachdem man in diesem geringe Quantitäten von unorganischen oder organischen Säuren oder von den sauren Salzen derselben, von Zucker, Milchzucker u. s. w. aufgelöst hat, wenn man sie dem directen Einfluss des Sonnenlichts aussetzt, so wie im Jahresberichte 1847, S. 414, die Angaben von Grisebach und von Grischow, welche die Richtigkeit von Schulz's Resultaten in Abrede stellen. Ueber diesen Gegenstand sind neue Untersuchungen von Goldmann [1]) ausgeführt worden, indem er vergleichende Versuche mit einem kohlensäurehaltigen Wasser anstellte, und dieser hat gefunden, dass dasselbe allerdings mehr Sauerstoffgas in einerlei Zeit gibt. Aus wohl ausgekochtem Regenwasser, worin die angeführten Stoffe in geringen Quantitäten aufgelöst worden waren, entwickelte sich gleichfalls durch frische lebende Pflanzen ein Gas, welches nach dem Waschen mit Kalkmilch alle Eigenschaften von Sauerstoffgas besass.

Entwickelung von Sauerstoffgas aus Pflanzen.

Dieser Gegenstand ist für die chemische Pflanzenphysiologie von all zu grosser Wichtigkeit, als dass er in dem ungewissen Zustande bleiben dürfte, wie aus diesen widersprechenden Angaben folgen muss.

Ueber die Entwickelung der organischen Körper im wachsenden Waitzen, je nach dessen ungleichem Alter, sind Untersuchungen von Boussingault [2]) ausgeführt worden. Es ist eine allgemeine Sage un-

Entwickelung der Pflanzenstoffe im Waitzen nach verschiedenem Alter.

1) Poggend. Ann. LXVII, 125.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 162.

ter den Landleuten, dass cultivirte Pflanzen, wenn man sie beim anfangenden Blühen abschneidet, aus der Erde, worin sie wachsen, wenig weggenommen haben, dass sie aber, wenn man sie in der Vegetationsperiode abschneidet, worin sie ihre Samen zur völligen Reife gebracht haben, der Erde einen grossen Theil ihrer Nahrungsstoffe entzogen, oder dass sie, wie man sagt, die Erde ausgesogen haben. Diese in allen Ländern verbreitete Ansicht wurde von Mathieu de Dombasle widerstritten mit der Erklärung, dass die Pflanzen bei ihrem Wachsthum alles aus der Erde aufnehmen und dann beim Blühen zur Vorbereitung enthalten, was zum Ansetzen der Samen erforderlich ist, so dass dieses also nicht mehr aus der Erde aufgenommen wird, sondern von den in der Pflanze und deren Wurzeln angesammelten Vorräthen. Die Erfahrung, auf welche sich die allgemeine Meinung gründet, rühre dann davon her, dass wenn man die grünen Pflanzen zur Zeit des Blühens abschneidet, der Stoppel und die Wurzeln sehr viel von den darin angesammelten Nahrungsstoffen zurückhalten, und dass, wenn man die Pflanzen völlig reifen lässt, alles Angesammelte in ihnen aufsteigt und zur Bildung der Samen angewandt wird. Schneidet man die Pflanze dennoch beim Blühen ab, so bekommt die Erde von dem Stoppel und den Wurzeln alles, was diese enthalten, wieder. Geschieht dagegen die Erndte erst nachdem die Samen reif geworden sind, so enthalten die Wurzeln und der Stoppel fast nur noch holzige Theile.

Boussingault setzte sich vor zu prüfen, welchen Grad von Richtigkeit Dombasle's Meinung habe, und er bediente sich dazu eines zu diesem Zweck angebauten Waizenfeldes in gewissen Vege-

tationsperioden, welches 450 Pflanzen mit Wurzeln trug, welche getrocknet, gewogen und analysirt wurden. Die Perioden waren am 19 Mai, am 9 Juni, wo der Waizen zu blühen anfing, und am 15 August, wo der Waizen reif eingeerndtet wurde.

Wenn nach diesen verschiedenen Proben der Zuwachs, welcher auf dem ganzen Felde stattfand, berechnet wurde, so stellten sich folgende Resultate heraus: Der Umfang des Feldes ist 1 Hectare und das Gewicht Kilogramm (2 Pfund 11¼ Loth). Der ausgesähete Waizen hatte 150 Kilogrammen gewogen, und hatte 39,5 Kilogrammen Kohlenstoff, 3 Kilogrm. Stickstoff und 3 Kilogrm. Asche oder unorganische Bestandtheile enthalten. Der erste Zuwachs ist nach dem Gewicht und den Bestandtheilen des ausgesäheten Waizen berechnet.

Zeit der Aufnahme.	Gewichtsvermehrung.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Asche.
Den 19 Mai 1844.	689	257	40,0	354,7	12,4	25,5
Den 9 Juni 1844.	2631	1007,7	163,1	1370,7	23,7	65,8
Gewichtsvermehrung vom 19 Mai bis 9 Juni.	1942	750,7	123,1	1016,6	11,3	40,3
Den 15 August 1844.	4666	1735,8	317,3	2324,3	42,0	186,6
Gewichtsvermehrung vom 9 Juni bis 15 Aug.	2035	728,1	154,2	953,6	18,3	120,8

Diese Vergleichung legt dar, dass weder die eine noch die andere Ansicht richtig gewesen ist. Sie legt dar, dass die Zunahme im Gewicht auf die 21 Tage vom 19 Mai bis 9 Juni ungefähr eben so gross gewesen ist, wie in den darauf folgenden zwei Monaten bis zur Erndte. Aber unter dieser fast gleichen Gewichts-Zunahme verbirgt sich eine andere, welche nach dem Blühen unvergleichbar grösser war = 11 : 18, nämlich die in dem Gehalt an Stickstoff, welcher *einer* von den wesentlichsten Grundstoffen ist,

die der Landmann seiner Erde durch Dünger mittheilen will. Daraus zeigt sich dann, wenn man in Betracht zieht, wie Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff den Pflanzen einen grossem Theil nach aus der Luft und aus Wasser mitgetheilt werden, dass Dombasle's Ansicht sich auf eine falsche Annahme stützt, und dass die allgemeine Meinung, welche auf einer uralten aber nicht genauen Erfahrung beruht, wenn sie auch nicht darin richtig ist, dass grün eingeerndtete Pflanzen der Erde nichts Wesentliches entzogen haben, doch in so fern theilweise richtig ist, als der Waizen (wofür diese Versuche allein nur gültig sind) nach dem Blühen der Erde nicht völlig eben so viel Stickstoff entzieht, wie in der Zeit von dem Keimen bis zum Blühen, d. h. = 23,7 : 18,3. — Auch die unorganischen Bestandtheile, welche in der Asche zurückbleiben, sind von dem Blühen an bis zur Reife um 3 Mal grösser geworden.

Einfluss des Stickoxydulgases auf Pflanzen.

Vogel d. J.[1]) hat Versuche über den Einfluss des Stickoxyduls auf lebende Pflanzen angestellt. Aus diesen Versuchen folgt:

1. Dass dieses Gas nicht mitwirkt zum Keimen der Samen oder zur Unterhaltung des Lebens schon entwickelter lebender Pflanzen.

2. Dass grüne Theile der Pflanzen daraus kein Sauerstoffgas entwickeln, selbst im stärksten Sonnenschein, und

3. Dass Samen, wenn man sie lange Zeit in diesem Gas aufbewahrt, nicht dadurch das Vermögen zu keimen verlieren.

Durchdringlichkeit der Pflanzen für Luft.

Gardener[2]) hat Versuche angestellt, wodurch

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 101.

2) Phil. Magaz. XXVIII, 422.

er es als dargelegt betrachtet, dass Pflanzen in Folge von Diffusion für die Luft, mit der sie umgeben werden, durchdringlich sind. Die von den Pflanzen eingeschlossene Luft fand er nach einer Mittelzahl aus 86,75 Stickgas und 13,25 Sauerstoffgas bestehend, was nicht gut mit den Diffusionsgesetzen übereinstimmt, so fern man nicht annimmt, dass Sauerstoffgas in der Pflanze fortwährend absorbirt wird. — Die Wurzeln dunsten nach seinen Versuchen ein Gas aus, welches jedoch hauptsächlich Stickgas ist, mit nur 3—4 Procent Sauerstoffgas. Die Grundidee bei seinen Versuchen, dass die Luft in Folge einer Art von Diffusion auch Pflanzen durchdringe, dürfte nicht bestritten werden können. Vielleicht lassen sich daraus die Stickstoffgehalte, welche man zuweilen in dem von grünen Theilen entwickelten Sauerstoffgase gefunden hat, bis zu einem gewissen Grade erklären.

Stickstoffgehalt der vegetabilischen Nahrungsstoffe.

Horsford [1]) hat unter Liebig's Leitung einen grossen Theil der Pflanzenstoffe, welche dem Menschen als Nahrungsmittel dienen, analysirt und den Stickstoffgehalt derselben bestimmt, und er hat sie in tabellarischer Ordnung aufgestellt nach dem ungleichen Stickstoffgehalt, in der Berechnung, dass ihre ernährende Eigenschaft hauptsächlich von den darin enthaltenen stickstoffhaltigen Körpern abhänge.

Diese Ansicht kann allerdings nicht als unrichtig angesehen werden; aber sie ist doch nicht in allen Beziehungen richtig, da stickstoffhaltige Nahrungsstoffe unter sich nicht ihrem Stickstoffgehalt proportional ernährend sind. Z. B. ist es allgemein bekannt, dass Fleisch, verglichen mit dem leimgebenden Gewebe oder der daraus hervorgebrachten Gelatina, bei einem

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 166.

gleichen Gehalt an Stickstoff weit ernährender ist, als der Leim oder die Gelatina, der man, wiewohl nicht mit Recht, alle ernährende Kraft abgestritten hat. Es hängt also nicht bloss von dem Stickstoff ab, welchen ein Pflanzenstoff enthält, wie ernährend dieser wirkt, sondern auch davon, welche die stickstoffhaltigen Bestandtheile sind, und wie leicht sie gerade in die verwandelt werden können, wovon der thierische Körper täglich den grössten Ersatz bedarf.

Horsford hat viele und rühmliche Mühe auf seine Arbeit verwandt, aus der ich jedoch nicht die Einzelheiten anführen kann, in Betreff deren ich auf die Abhandlung verweise.

Seine Versuche legen dar, dass dieselbe Frucht, mag sie eine Getreideart oder eine essbare Wurzel sein, in Rücksicht auf die stickstoffhaltigen Bestandtheile sehr verschieden sein kann, je nach dem verschiedenen Clima, Erdreich und der Beschaffenheit des Ackerbau's.

Die sogenannten Wurzelfrüchte enthalten unter sich sehr ungleiche Quantitäten von Wasser, aber in einer jeden verschiedenen Art variirt dieses wenig.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

Laurent [1]) hat in einer Abhandlung über stickstoffhaltige Verbindungen seine Ansichten mitgetheilt, wie die Zusammensetzung derselben betrachtet werden muss. Ich kann hier nicht mehr thun, als ganz einfach auf seine Abhandlung hinweisen.

Säuren. Lampensäure.

Connel [2]) hat darzulegen gesucht, dass die sogenannte Lampensäure, d. h. das saure Liquidum welches sich aus Aether condensirt, wenn man ihn bei einem mässigen Zutritt der Luft an einen erhitz-

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 266.

2) Phil. Mag. XXIX, 353.

len Platindraht oxydirt, nicht, wie Liebig vermuthet hatte, essige Säure enthält, sondern dass sie von einem Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure und Aldehyd ausgemacht wird. Er hat dabei keine Versuche angestellt, sondern er hat nur nach älteren gerechnet. Die Frage verdient jedoch durch Versuche entschieden zu werden.

Nicklés [1]) hat Nöllner's Pfeudoessigsäure (Jahresb. 1843, S. 229) untersucht, so wie er sie von dem letzteren dazu erhalten hatte. Er vereinigte sie mit Natron und schied sie aus dem Salze durch concentrirte Phosphorsäure wieder ab, wobei sich die Säure auf der Oberfläche der Flüssigkeit ölförmig ansammelte. Sie wurde abgenommen und durch Rectification gereinigt. Das Barytsalz derselben wurde analysirt, und das Resultat stimmte vollkommen damit überein, dass es von 1 Atom buttersaurem und 1 Atom essigsaurem Baryt ausgemacht wird. Aber er berechnet es so, dass es nur 1 Atom Baryt enthält, wodurch er für die Säure die Formel $C^6H^{10}O^3$ bekam, oder dieselbe, welche entsteht, wenn man 1 Atom Essigsäure und 1 Atom Buttersäure zusammenlegt und durch 2 dividirt. Dies beweist, dass beide Säuren zu 1 Atom von jeder gemengt oder verbunden sind, und dass es sehr möglich ist, dass sie von einer Doppelsäure ausgemacht wird, gleichwie z. B. die Vaccinsäure und vielleicht auch die Pelargonsäure, welche Doppelsalze geben, die gewisse bestimmte Behandlungen erfordern, um in die beiden einfachen Salze getheilt zu werden. Er fand, dass die Salze auf der Oberfläche von Wasser umherfahren, wie buttersaurer Baryt. Das Kalisalz gab bei der Destil-

Buttersäure mit Essigsäure.

1) Chem. Gaz. Nr. 103, p. 58.

lation mit arseniger Säure Kakodyl, wodurch sich also das Vorhandensein von beiden Säuren zu erkennen gab.

Gepaarte Weinsäure.

Vogel d. J.[1]) hat die Veränderung untersucht, welche stattfindet, wenn ein trocknes Gemenge von 2 Theilen zerstossenen Rohrzuckers und 1 Th. zerriebener Weinsäure eine Zeitlang einer feuchten Luft ausgesetzt wird, woraus es allmälig Wasser condensirt, dadurch anfangs zähe wird und dann völlig zerfliesst. Man kann daraus weder Weinsäure noch Rohrzucker in Krystallen wieder abscheiden, und verdunstet man die zerflossene Masse in gelinder Wärme bis zur Trockne, so erhält man eine amorphe Masse, welche von Neuem zerfliesst. Wird sie kalt mit kohlensaurem Kalk oder Baryt gesättigt, so schlägt sich weinsaurer Kalk oder Baryt nieder, und aus der davon abfiltrirten und in vorsichtiger Wärme concentrirten Lösung scheidet Alkohol ein Erdsalz ab, während ein Ueberschuss an Zucker aufgelöst bleibt. Dieses Salz ist in Wasser löslich und aus der Lösung schlägt sich, wenn man sie kocht, weinsaure Kalkerde oder weinsaure Baryterde nieder. Aus diesem Verhalten zieht Vogel den Schluss, dass das Salz Fremy's Tartralsäure enthalte, welche Weinsäure ist, gepaart mit wasserfreier Weinsäure. Es scheint aber ganz deutlich zu sein, dass die Verbindung eine mit Traubenzucker gepaarte Weinsäure ist, gleichwie wir eine solche gepaarte Schwefelsäure haben, deren Verbindung mit Zucker auf dieselbe Weise durch Kochen aufgehoben wird, so dass sich die Schwefelsäure oder ihr Salz von dem Zucker trennt.

Aepfelsäure im Taback.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 518, an, dass Barral im Taback eine neue Säure gefunden

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 199.

zu haben glaubte, welche er Tabacksäure nannte. Diese Säure ist nachher Gegenstand einer Untersuchung von Goupil[1]) gewesen, welcher gefunden hat, dass sie, übereinstimmend mit Vauquelin's erster Angabe, Aepfelsäure ist, welche im Taback mit ein wenig Citronensäure gemengt vorkommt.

Wackenroder[2]) hat gezeigt, dass Milchzucker durch albuminhaltige Pflanzensäfte (z. B. von Dahlia, Kohl, Gras) in Milchsäure verwandelt wird, besonders wenn man kohlensaure Kalkerde zusetzt, von der die neu gebildete Säure gesättigt wird. In der gebildeten Milchsäure fand er keine Spur von Buttersäure. **Milchsäure.**

Derselbe hat auch eine Monographie der milchsauren Kalkerde mitgetheilt, nachdem er die Eigenschaften derselben ausführlich studirt hatte. Einige Zeichnungen weisen die unregelmässigen Krystallformen aus, welche dieses Salz annimmt. Es enthält 5 Atome Krystallwasser, schmilzt in diesem Wasser bei + 100° und erstarrt darauf amorph. Durch Austrocknen bei + 100° oder einige Grade darüber gehen von dem Wasser 4 Atome weg, das fünfte geht darauf schwieriger weg, erst bei + 130° oder selbst bei + 150°. Das Salz verträgt dann ohne weitere Veränderung + 175°, aber bei + 200° fängt es an schwach gelb zu werden; darüber hinaus schmilzt es zu einer blasigen, bernsteingelben Masse, und dann wird es verkohlt, unter Entwickelung flüchtiger Producte. Der dann zurückbleibende kohlensaure Kalk ist jedoch nicht schwarz, sondern grau. 1 Theil milchsaure Kalkerde, welche noch 5 Atome enthält, bedarf 17,4 Theile Wasser bei + 24°,3. Aber 1 Theil sie- **Milchsaure Kalkerde.**

---

1) Ann. de Ch. et de Ph. XVII, 503.
2) Archiv d. Pharm. XLVI. 257.

dendes Wasser löst 3,36 Theile von dem Salze zu einem klaren Syrup auf, der beim Erkalten hart, spröde und etwas krystallinisch wird. Das wasserhaltige Salz bedarf 490 Theile Alkohol von 0,83 specif. Gewicht bei + 20° zur Lösung, aber von siedendem Alkohol derselben Stärke nur 1,216 Theile. Beim Erkalten krystallisirt zuerst Salz aus und nach völligem Erkalten ist das Liquidum erstarrt. Das wasserfreie Salz ist wenig löslich in siedendem Alkohol. In Aether ist es bei + 20° unlöslich und es wird durch Aether aus seiner Lösung in Alkohol niedergeschlagen. Wackenroder glaubt, dass dieses Verhalten in gewissen Fällen bei Untersuchungen angewandt werden könne.

Aus einer Lösung von 1 Theil Kalksalz in 10 Th. warmen Wasser setzt sich nichts ab. Die Lösung wird nicht gefällt durch Chlorbarium, durch neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd (wenn man nicht Ammoniak hinzufügt, wodurch dann ein basisches Bleisalz niedergeschlagen wird), durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Zinnchlorür und durch Eisenchlorid. Selbst mit schwefelsauren Salzen wird kein Gyps daraus abgeschieden, wenn man aber das Gemisch damit erhitzt, so schlägt sich Gyps krystallinisch nieder. Ein Gemenge von dem Kalksalze mit salpetersaurem Quecksilberoxyd wird sehr wenig im Sieden von dem Oxyd zersetzt, so dass Salzsäure dann sehr wenig Quecksilberchlorür ausfällt.

Valeriansäure in Brunnenwasser.

Larocque [1]) hat zwei Brunnenwasser analysirt und er hat darin Valeriansäure und Essigsäure gefunden, ausser den gewöhnlichen Salzen gegrabener

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X 103.

Brunnen. Diese Brunnen befinden sich in der Nähe einer Brantweinbrennerei, und das Wasser darin war braun und von hepathischem Geruch. 4 Liter Wasser liessen beim Verdunsten 20 Grammen Rückstand, welcher bei der Destillation mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt worden war, reichliche Tropfen von auf dem Destillat abgeschiedener Valeriansäure gab. Die Natur der Säure wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestimmt.

Die Erklärung dieses Räthsels ist einfach. Die Schlämpe (Vinasse) sammelt sich in einem grossen Behälter an; sie enthält Amylalkohol, so wie auch geringe Reste von Weinalkohol, von denen der erstere zu Valeriansäure und der letztere zu Essigsäure gährt. Was aus dem Behälter in die Erde dringt, findet seinen Weg allmälig in die nicht weit davon entfernten Brunnen, wodurch das Wasser darin braun und schwach sauer wird.

Neue Säuren im Mohn. Rhoeadsäure und Mohnsäure.

Die rothen Mohnblumen enthalten zwei rothe Säuren von verschiedenen Eigenschaften, welche von Leo Meier [1]) beschrieben worden sind. Er zog sie aus den Blumen von Papaver Rhoeas aus; sie sind jedoch auch in andern rothen Arten enthalten, und in dem schönen P. orientale in besonderer Menge. Die eine von diesen Säuren hat er ***Rhoeadinsäure*** und die andere ***Klatschrosensäure*** genannt. Wir wollen die eine ***Rhoeadsäure*** (Acidum rhoeadicum) und die andere ***Mohnsäure*** (Ac. papavericum) nennen.

Man zieht die in einem Mörser zu Brei zerstampften frischen Blumenblätter mit siedendem Wasser aus, welches sich dadurch schön und tief roth färbt. Die filtrirte Lösung wird im Wasserbade bis zur Dicke

1) Buchn. Rep. Z. R. XLI, 325.

eines dünnen Syrups verdunstet, dieser mit sehr wenig Schwefelsäure versetzt, um die Basen zu binden, womit die Säuren darin einem Theil nach verbunden sind. Dabei wird die Farbe bedeutend erhöht. Darauf setzt man Alkohol hinzu, welcher Pektin, Gummi und schwefelsaure Salze ausfällt. Die davon abfiltrirte Lösung wird zur Verdunstung des Alkohols bei Seite gestellt. Diese Säuren haben die Eigenschaft, dass ein Ueberschuss an Schwefelsäure, welche dabei in der Flüssigkeit bleibt, keinen Einfluss auf ihre Zerstörung hat, sondern dass er im verdünnten Zustande vielmehr zu ihrer Erhaltung beiträgt. Die Flüssigkeit wird dann mit Wasser vermischt, und darauf mit frisch gefälltem, wohl ausgewaschenem und noch feuchtem kohlensauren Bleioxyd versetzt und damit unter öfterem Umrühren digerirt, bis die rothe Flüssigkeit Bleioxyd aufgelöst enthält. Dabei vereinigt sich die Rhoeadsäure mit dem Bleioxyd zu einem unlöslichen, grauvioletten Salze, welches mit schwefelsaurem Bleioxyd gemengt ist. Die Mohnsäure bleibt, mit mehr oder weniger mohnsaurem Bleioxyd in der Flüssigkeit aufgelöst.

Rhoeadsäure. Man wäscht den Niederschlag aus und zersetzt ihn mit Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt worden ist, aber mit Anwendung von dem Bleisalze im Ueberschuss. Die Zersetzung durch Schwefelwasserstoff bringt eine Veränderung in der Farbe der Säure hervor, so dass sie ziegelroth wird. Nach dem Verdunsten im Exsiccator bleibt die Säure in Gestalt eines prächtig dunkelrothen Extracts zurück, ohne alle Merkmahle von Krystallisation. Sie ist geruchlos, schmeckt stark und rein sauer, erweicht durch die Feuchtigkeit der Luft, ist nicht flüchtig, sondern bläht sich auf und verkohlt beim Erhitzen,

ohne sich zu entzünden. In einer Retorte gibt sie eine saure Flüssigkeit und ein brenzliches Oel. Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber unauflöslich in Aether. Ihre Auflösungen sind schön roth und ein Paar Tropfen davon färben eine grosse Menge von Wasser deutlich roth. Diese Lösungen lassen sich unverändert verdunsten, wenn die Säure rein ist.

Die Zusammensetzung der Säure ist nicht untersucht worden. Sie scheint eine sehr starke Säure zu enthalten, gepaart mit einem Farbstoff, welcher mit freier Säure roth ist, aber beim Sättigen der Säure mit einer Basis grauviolett wird, von ganz derselben Farbe, welche man an der Basis der Blumenblätter von gewissen Mohnspecies antrifft.

Rhoeadsaure Salze. In Folge der angeführten Reaction des vermutheten gefärbten Paarlings bekommen mehrere von den neutralen Salzen die bezeichnete grau-violette Farbe, aber einige davon sind dunkelblau, andere in concentrirter Form braun, sie nehmen jedoch durch Verdünnen die grauviolette Farbe wieder an. Es konnte kein Salz krystallisirt erhalten werden, sondern sie bildeten entweder pulverförmige oder zusammenhängende Massen. Diese Salze haben keinen besonderen Geschmack.

Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man die Säure genau mit kohlensauren Kali sättigt. Es bleibt beim Verdunsten braun zurück, zerfliesst in der Luft, löst sich leicht in Wasser, womit es eine concentrirte braune Lösung bildet, die beim Verdünnen blass violett wird. Das *Natronsalz* ist dem vorhergehenden ähnlich, aber es zerfliesst nicht. Das *Ammoniumoxydsalz* ist dem Kalisalze ähnlich, aber es zerfliesst ebenfalls nicht. Die *Salze* von *Baryt* und *Kalk*,

bereitet durch Sättigen der Säure mit den Hydraten von beiden Erden, geben violette Lösungen, welche aber beim Verdunsten die Salze braun zurück lassen, sich aber in Wasser wieder mit violetter Farbe auflösen. Wird die Säure mit dem kohlensauren Salze der Erden gekocht, so erhält man dieselben Salze, aber das Ungelöste hat einen Stich ins Blaue. Das *Talkerdesalz* fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, blau nieder, aber so fein zertheilt, dass es durch das Filtrirpapier geht. Wird die Lösung bis zur Trockne verdunstet, so kann es nachher von Salzen ausgewaschen werden, wobei das Talkerdesalz in Gestalt eines blauen Pulvers zurückbleibt, unlöslich in kaltem aber auflöslich in siedendem Wasser und unveränderlich in der Luft. Das *Thonerdesalz* ist leicht löslich in Wasser, und wird durch Sättigen der Säure in der Wärme mit frisch gefälltem Thonerdehydrat erhalten. Die Lösung wird schön violett und lässt beim Verdunsten einen geschmacklosen, violetten Rückstand, der sich leicht in Wasser auflöst. Die Lösung dieses Salzes gibt, wenn man sie mit ein wenig Ammoniak vermischt, einen dunkelblauen Niederschlag, unlöslich in kaltem und warmem Wasser, woraus Schwefelsäure die Rhoeadsäure mit ihrer gewöhnlichen Farbe wieder abscheidet. Das *Eisenoxydulsalz* fällt, durch doppelte Zersetzung gebildet, dunkelblau nieder, lässt sich auswaschen und trocknen, ohne seine Farbe zu verändern, und ist wenig löslich in siedendem Wasser. Das *Eisenoxydsalz* wird erhalten, wenn man das Hydrat in der siedenden Säure auflöst. Die Lösung ist dunkelblau und lässt beim Verdunsten ein dunkelblaues, in Wasser leicht lösliches Salz zurück. Die Eisenoxydsalze werden nicht durch rhoeadsaures Alkali ausgefällt, aber

die Lösung wird blau. Das *Zinkoxydsalz* fällt braun nieder, ist unlöslich in kaltem Wasser und nur unbedeutend löslich in siedendem. Das *Zinnoxydulsalz* schlägt sich aus Zinnchlorür nieder, sowohl durch die freie Rhoeadsäure, als auch durch die Salze derselben. Es ist hell violett, nimmt beim Trocknen eine dunklere Nüance von Violett an, und ist weder in kaltem noch siedendem Wasser auflöslich. Das *Bleioxydsalz* fällt blaugrau nieder, wenn man das Kalisalz mit acetylsaurem Bleioxyd vermischt. Es verändert sich nicht in der Luft und ist unlöslich selbst in warmem Wasser. Das *Kupferoxydsalz* schlägt sich mit dunkler blaugrauer Farbe nieder, und ist sowohl in kaltem als auch in siedendem Wasser unlöslich. Das *Quecksilberoxydulsalz* fällt grau nieder, ist unlöslich in kaltem und in siedendem Wasser. Das *Quecksilberoxydsalz* fällt dunkel violett nieder, ist eben so unlöslich, geschmacklos und in der Luft unveränderlich. Das *Silberoxydsalz* fällt bei seiner Bildung durch doppelte Zersetzung dunkelbraun nieder, schmeckt metallisch und löst sich in siedendem Wasser mit brauner Farbe, aber trübe auf.

Verwandlungen der Rhoeadsäure. Diese Säure widersteht vortrefflich dem Bleichen der Sonne. Dagegen wird sie leicht durch *Chlor* gebleicht, wobei die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Beim Verdunsten der so veränderten Säure bleibt ein braungelber Rückstand, welcher im Verhältniss zu der angewandten Säure sehr unbedeutend ist, wonach es aussieht, als bildete das Chlor daraus flüchtige Producte. Löst man die Rhoeadsäure unter Beihülfe von Wärme in *concentrirter Schwefelsäure* auf, so wird sie schwarz. Wasser scheidet dann eine gummiartige Säure ab, welche in Alkohol und in Aether un-

auflöslich ist, die sich aber begierig mit Kali vereinigt und durch Säuren davon wieder abgeschieden wird. Die Schwefelsäure, aus welcher dieser schwarze Körper durch Wasser ausgefällt worden ist, gibt, wenn man sie mit Alkali sättigt und verdunstet, schwefelsaures Kali und einen braungelben, in Alkohol von 60 Procent löslichen Körper, welche nach dem Verdunsten in Wasser löslich zurückbleibt, sich aber nicht in Aether auflöst. Er setzt sich beim Verdunsten der Lösungen in gelben Flocken ab, aber er ist nicht weiter untersucht worden. Nach meinen Versuchen mit der Säure aus Papaver orientale wird er durch Schwefelsäure in weniger concentrirtem Zustande unlöslich, z. B. wenn man eine Lösung der Säure, die ein wenig freie Schwefelsäure enthält, in der Sommerwärme der freiwilligen Verdunstung überlässt, wobei zuletzt eine fast ungefärbte Schwefelsäure die Mutterlauge bildet von einer körnigen, aber nicht krystallinischen Masse, welche nun in Wasser unauflöslich ist, so dass die Schwefelsäure mit Wasser ausgewaschen werden kann. Er löst sich mit derselben schönen rothen Farbe in Alkohol und wird daraus durch Wasser dem grösseren Theil nach wieder abgeschieden. Mit Basen bildet er eben so gefärbte Salze, woraus aber die Säure in rothen Flocken abgeschieden wird, wenn man die Base mit Salzsäure sättigt. Kocht man die Rhoeadsäure mit *verdünnter Salpetersäure*, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, ohne dass sich ein Gas entwickelt. Aus der sauren Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten keine Krystalle ab, und wird die Salpetersäure mit Kali gesättigt und verdunstet, so erhält man Salpeter, gemengt mit einem gelbbraunem Rückstand, der sich in 60 bis 80 procentigem Alkohol auflöst.

Die Auflösung in Wasser fällt Bleizucker mit brauner, und essigsaures Kupferoxyd mit blassgrüner Farbe. Die Lösung der Rhoeadsäure in Wasser verändert sich nicht durch Schwefelwasserstoff, zersetzt man aber ihr Bleisalz dadurch, so wird eine schwach rothe Säure erhalten, welche beim Verdunsten einen ziegelrothen Rückstand zurücklässt. Diese veränderte Säure fällt essigsaures Bleioxyd nicht mehr mit blaugrauer Farbe, sondern hellgrau. Diese Verwandlung verdient eine genauere Untersuchung. Wird rhoeadsaures Kali mit *Kalihydrat* bis fast zur Trockne eingekocht, und der braune Rückstand mit Schwefelsäure genau gesättigt, so zieht 60 procentiger Alkohol aus dem eingetrockneten Salze einen Körper aus, welcher nach dem Verdunsten des Alkohols braun und zerfliesslich zurückbleibt. Beim Auflösen in Wasser bleibt ein brauner Rückstand zurück.

Mohnsäure. Diese Säure ist in der Lösung enthalten, woraus die vorhergehende Säure durch kohlensaures Bleioxyd ausgefällt worden ist. Es ist sehr schwierig, sie von den aus den Blumen herrührenden, in Alkohol löslichen Stoffen rein zu bekommen. Man fällt vorsichtig das in der Flüssigkeit aufgelöste Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure aus und überlässt sie dann der Verdunstung, wobei die Säure extractähnlich zurückbleibt, aber von einer höheren und lebhafteren Farbe, als die vorhergehende. Beim Wiederauflösen lässt sie leicht einen während des Verdunstens gebildeten Absatz. Sie schmeckt weniger sauer, als die Rhoeadsäure, und sie unterscheidet sich von dieser durch die Eigenschaft, mit Bleioxyd ein in Wasser lösliches Salz zu geben, so wie auch dadurch, dass sie sich beim Verdunsten leicht verändert. Sie ist leicht löslich in Wasser und in

Alkohol, aber unlöslich in Aether. Die Farbe ihrer Salze ist der der vorhergehenden ähnlich, und sie scheint also denselben gefärbten Paarling zu enthalten, aber verbunden mit einer anderen Säure. Sie krystallisiren nicht und bilden beim Verdunsten braune Rückstände, die sich im Allgemeinen in siedendem, 60 procentigem Alkohol auflösen. Sie müssen im luftleeren Raume verdunstet werden, wenn man sie unzerstört erhalten will; im entgegengesetzten Falle wird der Rückstand schwarz und die daraus abgeschiedene Säure ist dann gelbbraun. Die Salze von Kali, Natron, Ammoniumoxyd, Baryt und Kalkerde sind alle braun und zerfliesslich, aber die verdünnte Lösung derselben violett. Das Kalksalz ist jedoch sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Das *Bleioxydsalz* wird durch Auflösen von kohlensaurem Bleioxyd in der siedenden Säure und durch Verdunsten bis zur Trockne erhalten. Es ist unauflöslich in siedendem Alkohol. Das *Silberoxydsalz* wird auf dieselbe Weise, wie das Bleisalz, erhalten. Es ist nach dem Trocknen dem Kalisalz ähnlich, zerfliesslich und in Alkohol auflöslich.

Catechugerbsäure und Catechusäure. Delffs [1]) hat eine sehr interessante vergleichende Untersuchung über das bengalische Catechu und die Varietät davon angestellt, welche im Handel in Würfeln vorkommt oder in Stücken, deren Form ausweist, dass sie abgeplattete Würfel sind, und welche im Handel Gutta Gambir genannt wird.

Das bengalische Catechu gibt bei der Extraction mit Aether sehr viel Catechugerbsäure, das letztere dagegen wenig oder keine.

Die Catechugerbsäure fängt, wenn man ihre Lö-

1) Jahrb. f. pract. Pharm. XII, 162.

sung auf einem flachen Gefässe stehen lässt, bald an sich zu verwandeln und kleine nadelförmige Krystalle abzusetzen, seltener Körner, und diese Verwandlung fängt in Berührung mit der Luft an und erstreckt sich dann immer weiter in die Flüssigkeit hinein. Die Krystalle sind Catechusäure. Dies hat völlige Analogie mit der Verwandlung der Galläpfelsäure in Gallussäure.

In dem Gutta Gambir hat die Verwandlung schon vor dem Eintrocknen dieser Handelswaare stattgefunden, wodurch diese nun zum Gerben untauglich geworden ist.

Delffs analysirte die Catechusäure, und bekam dafür folgende Zusammensetzung:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,16	54,29	7	53,846
Wasserstoff	5,29	5,57	8	5,128
Sauerstoff	40,55	40,14	4	41,026

was er zu $\dot{H} + C^7H^6O^5$ berechnet. Er hat aber keinen Versuch gemacht, um die Sättigungscapacität der Säure zu bestimmen, und es lässt diese Analyse die Frage über die richtige empirische Formel der Catechusäure eben so unentschieden, wie vorher.

Rochleder [1]) hat eine weitläufige und vielleicht sorgfältige analytische Arbeit über die Caffeegerbsäure mitgetheilt, welche er im wasserhaltigen Zustande zusammengesetzt fand aus $C^{16}H^{18}O^8$, was nach der Analyse eines Bleisalzes $= \dot{P}b + C^{16}H^{16}O^7$ eine Säure auszuweisen scheint, welche 1 Atom basisches Wasser enthält. Aber ein basisches Bleisalz fand er Caffeegerbsäure.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 300.

zusammengesetzt aus 4 $\dot{P}b + C^{32}H^{30}O^{15}$, und ein anderes aus 3 $\dot{P}b + C^{32}H^{30}O^{15}$.

Rochleder hat sich nicht die Mühe gegeben, Kenntniss von den früheren Arbeiten Anderer zu nehmen, und er hat deshalb Pfaff's schöne Arbeit (Jahresb. 1833, S. 208) ganz unberücksichtigt gelassen, wobei dieser gefunden hatte, dass der Caffee ausser dem Gerbstoff eine eigenthümliche Säure enthält, welche er Caffeesäure nannte, und Rochleder hat zufolge der von ihm angewandten Bereitungsmethode ein Gemenge von beiden Säuren studirt, wodurch seinen Resultaten der Werth mangelt, den sie sonst haben würden.

Caffeesäure. Zu derselben Bemerkung, welche die Unbekanntschaft mit den Entdeckungen der Vorgänger betrifft, hat Payen [1]) Veranlassung gegeben. Er hat in der That die Caffeesäure dargestellt, aber er hat sie für eine neue Säure gehalten und dieser einen neuen Namen gegeben, nämlich *Acide chlorogénique* (von χλορος, grün, und γενναω, ich erzeuge, wegen der Eigenschaft verschiedener ihrer salzartigen Verbindungen grün zu werden, eine Farbenveränderung, welche mit den Salzen eines grossen Theils der Gerbsäuren und der Verwandlungsproducte davon stattfindet).

Payen's Arbeit hat jedoch ein besonderes Interesse durch die Entdeckung eines krystallisirenden Doppelsalzes der Caffeesäure mit Kali und Caffein (oder Thein) erhalten, welches er aus dem Caffee auszog.

Caffeesaures Caffein-Kali wird erhalten, wenn man ungerösteten und fein zerstossenen Caffee zuerst mit Aether und darauf mit wasserfreiem Alkohol auszieht, wodurch andere Bestandtheile aus dem Caffee

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 266.

entfernt werden, und dieses Doppelsalz in dem ausgezogenen Rückstande bleibt. Dieser Rückstand wird dann mit 60 procentigem Alkohol so oft wiederholt ausgekocht, bis dieser nichts mehr auflöst, der Alkohol aus der Lösung abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit bis zur Dicke eines Syrups verdunstet. Dieser Syrup wird dann mit seiner 3fachen Volummenge 80 procentigen Alkohols vermischt, welcher ein dickes Magma daraus abscheidet, während der grösste Theil von dem Salze in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Wird das ausgefällte Magma in wenig Wasser wieder aufgelöst und von Neuem durch 80 bis 90 procentigen Alkohol wieder aufgelöst, so behält der Alkohol noch etwas von dem Salz aufgelöst. Die Alkohollösungen werden abdestillirt und der syrupdicke Rückstand mit $\frac{1}{4}$ seines Volums 90 procentigen Alkohols vermischt und 48 Stunden lang an einem kühlen Ort stehen gelassen, wobei das Salz in Körnern anschiesst, die man auf einem Filtrum wäscht, zuerst mit kaltem 65 procentigen Alkohol und darauf mit Alkohol von 70 bis 85 Proc. Das gewaschene Salz wird dann im Wasserbade in einer geringeren Quantität 60 procentigen Alkohols aufgelöst, woraus es beim Erkalten fast rein in zu Kugeln zusammengewachsenen Prismen anschiesst. Durch Umkrystallisirungen aus siedendem starken Alkohol erhält man das Salz ganz rein, angeschossen in feinen Prismen, welche von einem gemeinschaftlichem Mittelpunkte ausgehen.

Dieses Salz verträgt + 150° ohne Veränderung, bei + 180° schmilzt es und wird gelb, es kommt dann ins Sieden und schwillt zu seinem 5fachen Volum an. Nach dem Erkalten ist es eine blasige, gelbe, feste, aber leicht pulverisirbare Masse. Beim Erhi-

tzen bis zu + 230° wird es braun und mehr zersetzt, wobei Caffein anfängt, sich zu sublimiren. Noch stärker erhitzt schmilzt es von Neuem, es gibt dann alkalische Dämpfe und schwillt zu einer blasigen, kohligen Masse an.

Das Salz ist leicht löslich in kaltem Wasser, aber in siedendem um so viel leichter, dass eine im Sieden gesättigte Lösung beim Erkalten ganz erstarrt. Die Lösung des Salzes in Wasser kann jedoch nicht verdunstet werden, ohne dass sich nicht die Caffeesäure dabei verändert, so dass sie ein braunes Salz an den Rändern absetzt, und einen braunen oder dunkelgrünen nicht krystallisirenden Rückstand gibt. In wasserfreiem, selbst siedenden Alkohol ist das Salz fast völlig unauflöslich. Aber durch Auflösen in siedendem 95 procentigem Alkohol wird es am besten krystallisirt erhalten. Von wasserhaltigem Alkohol wird es um so leichter aufgelöst, je mehr Wasser derselbe enthält.

Wird das krystallisirte Salz schwach in geschmolzenem Kalihydrat erhitzt, so färbt es sich zuerst gelb und darauf zinnoberroth. In stärkerer Hitze schmelzen die Krystalle, wobei sich Ammoniak entwickelt und die Masse gelb wird. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle des Salzes violett; concentrirte Salzsäure bewirkt dieselbe Farbenveränderung, aber schwächer. Durch Salpetersäure werden sie orangegelb.

Vermischt man eine Lösung des Doppelsalzes in Wasser mit verdünnter Schwefelsäure, und sättigt sie dann mit kohlensaurem Kalk, so bleibt in der Lösung schwefelsaures Kali zurück, gemengt mit zweifach-caffeesaurem Caffein-Kali, was nach dem Eintrocknen

der Flüssigkeit mit Alkohol ausgezogen werden kann, welches aber nicht genauer beschrieben worden ist.

Aus diesem angeführten Doppelsalze bereitete Payen die Caffeesäure auf folgende Weise: das Salz wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung sogleich mit Bleizucker gefällt, der gelbgrüne Niederschlag gewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde so rasch wie möglich verdunstet, wobei sie eine unregelmässige, krystallinische Masse zurückliess, welche nach dem Waschen mit geringen Quantitäten kalten Alkohols und Trocknen weiss erhalten wurde. Sie ist nicht flüchtig, wird bei der trocknen Destillation zersetzt, löst sich leicht in Wasser und schiesst daraus schwierig an in sternförmig zusammen gefügten Nadeln oder in kugelförmig zusammen gefügten Prismen. Sie ist wenig löslich in wasserfreiem Alkohol, aber leichter löslich in Alkohol, je wasserhaltiger derselbe ist. Payen gibt an, dass er bei der Analyse sowohl der freien Säure als auch ihres Bleisalzes gleiche Resultate erhalten habe, nämlich:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,0	14	56,801
Wasserstoff	5,6	16	5,392
Sauerstoff	38,4	7	37,807.

Daraus würde dann folgen, dass entweder die Säure durch Trocknen wasserfrei wird, oder dass das Bleisalz 1 Atom Wasser enthält. Dieses Bleisalz bestand aus 60 Proc. Bleioxyd und 40 Proc. Säure, was 1 Atom Säure auf 2 Atome Bleioxyd ausweist. Die Analyse des Kalidoppelsalzes ergab auch keine bestimmte Proportionen zwischen Kali und Caffein, nämlich 63,5 Caffeesäure, 7,5 Kali und 29 Caffein, so dass die Zusammensetzung dieser Säure offenbar

einer genaueren Untersuchung bedarf, besonders da die Rechnung 0,8 Proc. Kohlenstoff mehr ausweist, als die Analyse gegeben hat.

Caffeesaures Bleioxyd ist, so wie es durch neutrales essigsaures Bleioxyd abgeschieden wird, grüngelb und flockig, aber mit Bleiessig gefällt ist es rein gelb, und es ist die Verbindung, welche analysirt wurde.

Wird das oben angeführte Doppelsalz in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Bleioxyd digerirt, so löst sich ein Theil von diesem auf. Leitet man dann Kohlensäuregas in die Lösung, so schlägt sich ein geleeähnliches, durchsichtiges caffeesaures Bleioxyd nieder, während kohlensaures Kali und Caffein in der Lösung zurückbleiben, so dass sie nach dem Eintrocknen der Flüssigkeit mit siedendem wasserfreiem Alkohol getrennt werden können, welcher das Caffein auflöste.

Die Lösung des Doppelsalzes in Wasser fällt nicht salpetersaures Silberoxyd, wenn man nicht ein wenig Ammoniak hinzufügt, wodurch dann ein Niederschlag entsteht, welcher zuerst grün ist, dann braun wird und die Innenseite des Gefässes mit reducirtem Silber überzieht.

Digitalsäure. Morin [1]) hat in der Digitalis purpurea eine eigenthümliche neue Säure entdeckt, welche er Digitalsäure nennt. Um sie zu erhalten, bereitet man eine warme Infusion der Blätter von Digitalis purpurea, verdunstet sie bis zur Consistenz eines steifen Syrups, und vermischt diesen mit sehr vielem 92 bis 94 procentigem Alkohol, um in diesem unlösliche Stoffe abzuscheiden. Wenn ein neuer Zusatz von Alkohol die geklärte Flüssigkeit nicht mehr trübt, so lässt man sie sich völlig

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 377.

absetzen und destillirt von der abgegossenen klaren Flüssigkeit den Alkohol ab. Der Rückstand wird bis zur Consistenz eines dicken Extracts verdunstet und dieses mit Aether ausgekocht, was man so oft wiederholt, als sich noch etwas darin auflöst. Der Aether zieht die Digitalsäure aus, so wie auch einen bitter schmeckenden Körper, das Digitalin. Die Lösung in Aether wird mit dem Hydrat von Baryt oder Kalk in kleinen Portionen nach einander vermischt, damit gut durchgeschüttelt, bis sie ein schwach geröthetes Lackmuspapier wieder blau färbt. Die Digitalsäure vereinigt sich dann mit der Erde zu einem in Aether unlöslichen Salze und das Digitalin bleibt in der Lösung zurück. Das Baryt- oder Kalksalz wird durch Waschen von Digitalin befreit, zuerst mit Aether und darauf mit 94 procentigem Alkohol, worauf man es mit Schwefelsäure zersetzt, die mit 2 bis 3 Theilen Wasser verdünnt worden ist, aber mit der Vorsicht, dass ein wenig von dem Salz unzersetzt bleibt. Dieses löst sich in der freigewordenen Säure, die man abfiltrirt. Das Ungelöste wird mit wasserfreiem Alkohol, der durch Auskochen von Luft befreit worden ist, gewaschen und in die Lösung der Säure tropfen gelassen, so lange dadurch noch aufgelöstes Salz daraus niedergeschlagen wird. Die Alkohollösung wird filtrirt und im luftleeren Raume verdunstet. Die Säure wird so leicht durch die Luft zerstört, dass die Lösung bald braun wird und die Säure in gelben Krystallen absetzt, welche von der braunen, aber noch sauren Mutterlauge durch Abtropfen auf Löschpapier getrennt werden. Man löst sie dann noch ein Mal in Alkohol auf, und verdunstet die Lösung auf gleiche Weise, wodurch die Digitalsäure in farblosen Krystallen erhalten wird.

Diese Säure schiesst in farblosen Nadeln an, hat einen eigenthümlichen, derselben angehörigen Geruch, der noch stärker wird, wenn man sie erwärmt. Sie schmeckt rein sauer, röthet stark Lackmuspapier, ist nicht flüchtig, schmilzt, wird dunkler gefärbt und zerstört, eine leicht verbrennliche Kohle zurücklassend. Unter den Destillationsproducten befindet sich kein Ammoniak.

Die Säure gehört zu denen, welche am leichtesten zerstört werden. Sie wird durch Sonnenlicht leicht braun, so wie auch in der Luft und in der Wärme. Von Wasser wird sie leicht aufgelöst, aber diese Lösung fängt bald an sich zu färben. Sie löst sich leicht in Alkohol und in dieser Lösung wird sie weniger rasch zerstört. Aether löst sie nur in sehr geringer Menge auf.

Sie ist nicht analysirt worden.

Digitalsaure Salze. Die Säure treibt Kohlensäure aus Alkalien und bildet damit leicht lösliche Salze, worin aber die Säure beim Zutritt der Luft sogleich anfängt zerstört zu werden. Ihre Lösungen müssen also in Wasserstoffgas oder im luftleerem Raume verdunstet werden. Aber selbst in trockner Form färben sie sich in der Luft und werden zerstört. Das *Kalisalz* ist äusserst leicht auflöslich und es ist daher schwierig zu krystallisiren. Das *Natronsalz* schiesst leichter und regelmässig an. Die *Salze* von *Baryt* und *Kalk* sind in Wasser auflöslich, aber unlöslich in Alkohol und in Aether. Das *Talkerdesalz* ist ebenfalls löslich. Das *Zinkoxydsalz* gibt beim Verdunsten zuerst eine durchsichtige gummiähnliche Masse, die aber nach einigen Tagen in ein Gewebe von Krystallen übergeht, welche weniger rasch, wie die vorhergehenden Salze, in der Luft gelb werden.

Das *Eisenoxydulsalz* fällt durch doppelte Zersetzung weiss nieder. Das *Eisenoxydsalz* dagegen scheint löslich zu sein, indem es nicht niedergeschlagen wird. Das *Bleioxydsalz* ist ein weisser Niederschlag und das *Kupferoxydsalz* ein grüner. Das *Silberoxydsalz* ist ein weisser, in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag.

Verwandlungen der Digitalsäure. Diese Säure verändert sich sowohl in freier Form als auch in ihren Salzen sehr rasch durch den Einfluss der Luft. Sie färbt sich immer brauner und verwandelt sich in eine huminartige Säure, welche sich wenig oder nicht in Wasser und in Aether löst, aber auflöslich in Alkohol ist. Man braucht nur eine Lösung der Digitalsäure in Wasser bei einer Wärme des Wasserbades zu verdunsten, um den grössten Theil derselben so zu verwandeln. In den Salzen von Kali und Natron erleidet sie diese Veränderung noch rascher, und Säuren scheiden beim Sättigen des Alkalis die huminartige Säure ab. Sie nähert sich in dieser Hinsicht den Gerbsäuren und den aus diesen entstehenden Säuren. Andere Verwandlungen sind noch nicht untersucht worden.

Eine andere Säure in den Blättern der Digitalis purpurea ist von Kosmann [1]) entdeckt worden, welche derselbe *Digitolinsäure* nannte, wegen ihrer Eigenschaft, im freien Zustande wie ein leicht schmelzbares Fett auszusehen. Sie wird auf folgende Weise erhalten: Man zieht die Blätter mit kaltem Wasser aus, fällt die Lösung mit basischem acetylsaurem Bleioxyd in geringem Ueberschuss, und wäscht den Niederschlag gut aus. Sie wird im Sieden mit kohlen- Digitolinsäure.

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 295.

saurem Natron zersetzt, die alkalische Lösung, welche braun ist, von dem kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt und schwach mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, welche die Digitolinsäure und verschiedene andere von dem Alkali aufgelöste Stoffe ausfällt. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und mit 85 procentigem Alkohol behandelt, so lange dieser noch etwas auflöst. Die Alkohollösung wird verdunstet, wobei sie zuletzt krystallinisch erstarrt. Der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, welcher die Digitolinsäure auflöst, mit Zurücklassung eines nicht sauren Körpers. Die Aetherlösung setzt die Säure in Gestalt eines grünen Oels ab, welches krystallinisch erstarrt. Man löst sie noch einmal in kohlensaurem Natron und fällt sie mit Acetylsäure wieder aus, wobei sie sich in grünen Flocken abscheidet, die man nach gehörigem Auswaschen in Alkohol wieder auflöst, woraus sie dann beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt erhalten wird.

Die Digitolinsäure ist grün gefärbt, krystallisirt je nach den Umständen in Körnern oder in feinen, sternförmig zusammengewachsenen Nadeln, schmeckt bitter und scharf, auf der Spitze der Zunge beissend, riecht aromatisch, nicht unangenehm, schmilzt bei $+30^{0}$ und macht auf Papier einen Fettfleck. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, röthet Lackmuspapier und treibt Kohlensäure aus Alkalien und Erden aus. Sie ist nicht analysirt worden, aber Kosmann bestimmte ihr Atomgewicht durch Analysen der Salze von Blei und von Baryt, nach einer Mittelzahl zu 4157,9. Sie hat also eine sehr geringe Sättigungscapacität.

Digitolinsaure Salze. Diese Säure gibt lösliche Salze mit Alkalien, aber die Salze von Erden und Metalloxyden sind unlöslich. Die Lösung der auflös-

lichen schäumt wie die von einer Seife. Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man die Säure im Sieden in kohlensaurem Kali auflöst, die Lösung bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher einen Ueberschuss an kohlensaurem Kali ungelöst zurücklässt. Die Alkohollösung lässt beim Verdunsten eine grünbraune, krystallisirte Masse zurück, welche aromatisch riecht und scharf und bitter schmeckt. Das *Natronsalz*, auf ähnliche Weise bereitet, bildet eine eben so gefärbte butterähnliche Masse, welche keine Merkmahle von Krystallisation zeigt, und welche sich in Aether auflöst. Das durch doppelte Zersetzung gebildete *Barytsalz* fällt in gelben Flocken nieder, welche bei + 100° grün und pflasterähnlich werden. Das *Kalksalz* schlägt sich eben so nieder. Das *Eisenoxydulsalz* fällt gelbbraun, das *Zinkoxydsalz* weissgrün, das *Nickelsalz* olivengrün und das *Kobaltsalz* hell gelbgrün nieder. Das *Bleioxydsalz* scheidet sich dunkelgrün ab, aber es klebt pflasterähnlich am Glase. Es schmilzt bei + 60° und ist dann pflasterähnlich, aber es erstarrt ohne alle Zeichen von Krystallisation. Aether theilt es in ein Salz mit Ueberschuss an Säure, welches sich auflöst und beim Verdunsten in Gestalt einer unregelmässig krystallisirten hellgrünen Masse zurückbleibt, und in ein basisches, unlösliches Salz, welches die Säure mit 6 Mal so viel Bleioxyd verbunden enthält, wie in dem neutralen. Das *Kupferoxydsalz* fällt gelbgrün nieder, das *Quecksilberoxydsalz* hellgelb, das *Silberoxydsalz* grünlich, wird aber bei + 100° schwärzlich. Das *Antimonoxydsalz* fällt aus dem Kalisalz durch weinsaures Antimonoxyd-Kali hellgelb und so fein zertheilt nieder, dass es sich schwierig absetzt.

Tonkasäure und Cumarsäure.

Bleibtreu[1]) hat De la Lande's Untersuchungen über das Coumarin und die Acide coumarique (Jahresb. 1844, S. 443) einer Revision unterworfen, welche im Ganzen die Angaben desselben bestätigen, aber einige derselben berichtigen.

Bleibtreu hat bei derselben Gelegenheit diesen riechenden Körper aus dem Waldmeister, Asperula odorata, und aus Antoxanthum odoratum ausgezogen, und ihn mit dem aus Tonkabohnen verglichen, wobei sich sowohl die Zusammensetzung als auch die Eigenschaften völlig übereinstimmend zeigten.

Das Tonkastearopten oder das Coumarin besitzt alle Eigenschaften einer schwachen Säure, und vereinigt sich mit Salzbasen. Man hat also Grund, diese beiden Namen gegen den von *Tonkasäure* zu vertauschen.

Bleibtreu bereitet die Tonkasäure aus dem Waldmeister auf folgende Weise: Die Pflanze wird zur Zeit des Blühens gesammelt, getrocknet und ein dünnes Alkoholextract daraus bereitet. Man behandelt dieses dann mit siedendem Wasser, filtrirt die Lösung und schüttelt sie nach dem Erkalten mit Aether, welcher die Tonkasäure daraus aufnimmt, die dann beim Verdunsten des Aethers in Gestalt einer gelben, honigähnlichen Masse zurückbleibt. Behandelt man diese mit siedendem Wasser, so setzt sich daraus beim Erkalten die Tonkasäure ab, anfangs in Gestalt einer Trübung, aber nachher in zolllangen, weissen Nadeln, welche 2 bis 3 Mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden müssen, ehe sie farblos geworden sind.

Aus den Tonkabohnen bereitet er sie nach folgen-

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 177.

dem Verfahren: Die Bohnen werden zerschnitten, zerstossen und mit starkem Spiritus ausgezogen, welcher dann nach dem Verdunsten bis zum Syrup schon viel von der Säure absetzt. Durch Auflösen in siedendem Wasser, Behandeln mit Thierkohle und durch Umkrystallisirungen wird sie leicht und ohne die Anwendung von Aether rein erhalten, welcher sich schon aus dem Grunde weniger gut eignet, weil die Bohnen ein fettes Oel enthalten, welches sich mit dem Aether vereinigt, und in diesem Oel dann viel von der Säure aufgelöst bleibt.

Delalande fand die Tonkasäure nach der Formel $C^{18}H^{14}O^{4}$ zusammengesetzt, aber Bleibtreu erhielt:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,91	18	74,009
Wasserstoff	4,30	12	4,098
Sauerstoff	21,79	4	21,813,

was vermuthlich = $\dot{H} + C^{18}H^{10}O^{5}$ ist, was sich um 1 Aequivalent Wasserstoff von Delalande's Resultat unterscheidet.

Die neue Säure, in welche sich die Tonkasäure durch Kochen mit höchst concentrirter Kalilauge verwandelt, und welche wir Cumarsäure nennen können, fand Bleibtreu eben so zusammengesetzt, wie Delalande, nämlich = $\dot{H} + C^{18}H^{14}O^{5}$. Sie entsteht aus der ersteren durch Hinzufügung der Bestandtheile von 1 Atom Wasser, aber nach Delalande's Formel enthält die Tonkasäure bereits schon den ganzen Wasserstoffgehalt, so dass sich also bei ihrer Verwandlung 1 Aequivalent Wasserstoff gasförmig entwickeln müsste, und dass dieses der Fall sei, hat Delalande auch angegeben, aber Bleibtreu konnte es nicht eher bestätigt finden, als bis die Hitze bei

der Verwandlung bis zu einem so hohen Grade getrieben worden war, dass Spirsäure gebildet wurde, in welchem Fall sich dann Wasserstoffgas zu entwickeln anfing. Bleibtreu glaubt, dass Delalande's Beobachtung einen solchen Grund habe, weil er als eine Reaction auf Cumarsäure angegeben hatte, dass sich diese durch Eisenoxydsalze violett färbe, gleichwie die Spirsäure. Aber diese Eigenschaft konnte Bleibtreu nicht an der Cumarsäure erkennen, wenn sie völlig frei von Spirsäure war.

Unter dem Namen Nitrocoumarin beschrieb Delalande einen Körper, welcher aus Cumarsäure durch kalte starke Salpetersäure erhalten wird, ganz einfach durch Vereinigung unter Entwickelung von Wärme, aber ohne Zersetzung der Säure. Bleibtreu's Versuche entwickeln die Zusammensetzung und Natur dieses Körpers. Er fand ihn zusammengesetzt aus

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,02	18	56,54
Wasserstoff	2,64	10	2,62
Stickstoff	41,34	2	7,34
Sauerstoff		8	33,50.

Aus der Cumarsäure sind also die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser ausgetreten und diese durch 1 Atom wasserfreie Salpetersäure ersetzt worden, = $\ddot{\ddot{N}} + C^{18}H^{10}O^{5}$. Aber es ist sehr wahrscheinlich, dass die richtige Zusammensetzung dieser Verbindung durch $\dot{H}\ddot{\ddot{N}} + C^{18}H^{8}O^{2}$ ausgedrückt werden muss, da sie die Eigenschaften einer gepaarten Salpetersäure hat. Delalande's Analyse unterscheidet sich von der von Bleibtreu um 1 Aequivalent Wasserstoff mehr.

Bleibtreu huldigt den metaleptischen Ansichten

und stellt also die Zusammensetzung so dar, dass sie eine Tonkasäure sei, worin 2 Atome Wasserstoff ersetzt sind durch nicht weniger als 2 Atome Stickstoff und 4 Atome Sauerstoff, d. h. 1 Aequivalent durch 5 andere Aequivalente.

Nach diesen Versuchen muss sie *Cumarsalpetersäure* genannt werden. Sie vereinigt sich mit Alkali zu einem Salz, dessen Lösung eine gelbe Farbe hat, und woraus sie durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Sie kann mit einer Lösung von Kali in Alkohol gekocht werden, ohne dass sie sich dadurch zersetzt, und die Lösung des Kalisalzes schlägt aus einer Lösung von Bleizucker cumarsalpetersaures Bleioxyd mit pomeranzengelber Farbe, und aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd cumarsalpetersaures Silberoxyd mit schöner orangenrother Farbe nieder. Diese Metallsalze sind ziemlich auflöslich in Wasser aber weniger in Alkohol und unlöslich in Aether. Die Analyse zeigte, dass sie cumarsalpetersaure Salze sind, und stärkere Säuren scheiden die Säure unverändert wieder ab.

Die Cumarsalpetersäure wurde in Alkohol aufgelöst, in die Lösung Ammoniakgas und darauf Schwefelwasserstoffgas eingeleitet bis zur Sättigung der rothen Lösung. Die Absicht dabei war, eine Aminsäure zu bekommen, was aber nicht glückte. Es schied sich dabei kein Schwefel ab und die Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten einen Rückstand, welcher Schwefel enthielt, aber dessen Natur nicht genauer untersucht wurde.

Schunck[1]) hat die Roccella tinctoria (Var. fuciformis), gewachsen auf Angola und Madagascar, un- Erythrinsäure.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 449.

tersucht, und hat daraus eine schwache Säure ausgezogen, welche er *Erythrinsäure* nennt, wegen ihrer Eigenschaft, mit Ammoniak einen rothen Farbstoff zu bilden.

Die Flechte wird zerschnitten, eine Weile mit Wasser gekocht, und die Flüssigkeit, welche dann eine gelbe Farbe hat, durch ein Seihetuch abfiltrirt, worauf sie beim Erkalten weisse krystallinische Flocken und kleine Krystalle absetzt, die mit kaltem Wasser abgewaschen werden; man trocknet sie dann, wobei sie eine graue Farbe annehmen. Man löst sie bis zur Sättigung in siedendem Alkohol wieder auf, wobei ein geringer schwarzer oder brauner Rückstand bleibt, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Aufgelöste in Gestalt einer weissen krystallinischen Masse wieder aus. Diese ist die Erythrinsäure, welche die grösste Aehnlichkeit mit Heeren's Erythrin und Kane's Erythrilin hat.

Man erhält niemals viel davon, weil sich während des Kochens sehr viel davon in einen löslichen Körper verwandelt, nämlich in Pikroerythrin, worauf wir wieder zurückkommen. Ein Pfund der Flechte gibt oft nicht mehr als 60 Gran Erythrinsäure. Man kann durch Anwendung von Alkali zum Ausziehen mehr davon erhalten, aber man erhält sie dann selten rein weiss.

Sie ist farblos, schiesst aus Alkohol in sternförmigen Büscheln an, hat keinen Geruch und keinen Geschmack, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt ohne Rückstand. Bei der trocknen Destillation wird sie zerstört mit Hervorbringung von Orcin. Sie bedarf 240 Theile siedendes Wasser zu ihrer Auflösung. Von Alkohol und Aether wird sie in viel grösserer Menge aufgelöst. Aus der Lösung in Alkohol wird

sie durch Wasser gelatinös abgeschieden. Sie unterscheidet sich vom Erythrin durch die Löslichkeit in Aether und vom Erythrilin durch die Löslichkeit in Wasser. Sie röthet Lackmuspapier und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	58,78	58,70	34	59,47
Wasserstoff	5,20	5,55	38	5,53
Sauerstoff	36,02	35,75	15	35,00

Um zu bestimmen, ob darin basisches Wasser enthalten ist, brachte er damit erythrinsaures Aethyloxyd hervor, durch Einkochen der Säure mit Alkohol, auf dieselbe Weise, wie lekanorsaures Aethyloxyd. Das Product wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	60,65	60,72	38	61,45
Wasserstoff	6,13	6,14	46	6,19
Sauerstoff	33,22	33,14	15	32,36

$= C^4H^{10}O + C^{34}H^{36}O^{14}$. Es ist also klar, dass die analysirte Säure $= \dot{H} + C^{34}H^{36}O^{14}$ war.

Aber als er basisches essigsaures Bleioxyd mit einer Lösung der Erythrinsäure in Alkohol fällte und das ausgewaschene Salz im luftleeren Raume trocknete, so bestand das Bleisalz aus $4\,\dot{P}b + C^{34}H^{30}O^{11}$, woraus folgt, dass bei der Bildung die Bestandtheile von 3 Atomen Wasser aus der Säure ausgetreten sind. Ob unveränderte Erythrinsäure aus diesem Salze wieder dargestellt werden kann, ist nicht untersucht worden.

Die Bildung des Orcins aus der Erythrinsäure geschieht auf die Weise, dass aus 1 Atom wasserfreier Erythrinsäure $= C^{34}H^{36}O^{14}$ zwei Atome Kohlensäure abgeschieden und dagegen die Bestandtheile von 2

Atomen Wasser aufgenommen werden, wodurch $C^{32}H^{44}O^{14}$ entsteht, was 2 Atome Orcin ausmacht.

Die Erythrinsäure vereinigt sich mit Alkalien und alkalischen Erden zu in Wasser löslichen, aber noch nicht studirten Salzen, welche mit den Salzen von Erden und Metallen Niederschläge hervorbringen. Vermischt man die löslichen Salze mit Salzsäure, so schlägt sich die Säure gelatinös nieder. Kocht man ihre Lösung, so verwandelt sich die Lösung in kohlensaures Salz und die Lösung enthält dann Orcin, welches daraus gewonnen werden kann.

Durch kaustisches Ammoniak verwandelt sie sich ebenfalls in Orcin unter Hervorbringung der bekannten rothen Farbe.

Pikroerythrin. Die Verwandlung der Erythrinsäure durch Kochen mit Wasser bringt einen eigenthümlichen Körper, das *Pikroerythrin* hervor, dessen Bildung kein besonders langes Kochen erfordert. Die während des Kochens aufgelöste Säure setzt sich dann nicht wieder beim Erkalten ab, und die Lösung, welche einen bitteren Geschmack hat, lässt beim Verdunsten eine klebrige Masse von brauner Farbe zurück, welche nach einiger Zeit krystallinisch wird. Behandelt man sie dann mit Wasser, so bleibt das Pikroerythrin weiss und rein zurück. In dem Wasser ist Orcin aufgelöst enthalten.

Wird die Erythrinsäure aus der Flechte durch Kochen mit Wasser bereitet, so ist es meistens der Fall, dass sich der grösste Theil der Säure in diesen Körper verwandelt. Man erhält ihn dann nach der Abscheidung der Säure auf ähnliche Weise aus der verdunsteten Lösung.

Das Pikroerythrin ist krystallisirt, aber man erhält es nicht regelmässig krystallisirt. Es ist farblos,

schmeckt stark, aber nicht unangenehm bitter, schmilzt beim Erhitzen zu einem gelblichen Liquidum, kommt dann ins Sieden, wobei Orcin überdestillirt. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich viel mehr in siedendem, woraus sich aber beim Erkalten nichts wieder absetzt. Erst nach dem Verdunsten bleibt es in Gestalt einer weissen krystallinischen Masse zurück. Durch Kochen verändert es sich nicht. Seine Lösung röthet schwach Lackmuspapier. Von Alkohol wird es mehr als von Wasser aufgelöst, aber die Lösung bildet beim Sieden keine Aethyloxydverbindung. Es wird auch von Aether etwas aufgelöst. Diese Löslichkeit in Aether unterscheidet es von Kane's Amarerythrin und Telerythrin, welche darin unlöslich sind. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,86	52,16	34	52,57
Wasserstoff	6,22	5,94	48	6,18
Sauerstoff	41,25	41,90	20	41,94

$C^{34}H^{48}O^{20}$ macht 1 Atom wasserfreier Erythrinsäure aus, verbunden mit den Bestandtheilen von 6 Atomen Wasser. Ob basisches Wasser in dem Pikroerythrin enthalten ist, konnte nicht ausgemittelt werden.

Der Niederschlag, welcher in Bleiessig erhalten wird, wenn man eine Lösung von Pikroerythrin in Wasser hinzugefügt, wurde bei der Analyse aus 8 $\dot{P}b$ + $C^{34}H^{48}O^{20}$ zusammengesetzt gefunden, worin also ungeachtet des ungewöhnlich grossen Gehalts an Bleioxyd kein Wasser abgeschieden worden ist.

Das Pikroerythrin hat allerdings Eigenschaften einer schwachen Säure, aber da Schunck keine Aethyloxyd-Verbindung damit erhielt, so will er es auch nicht Pikroerythrinsäure nennen, was aber dem An-

scheine nach das Richtigste gewesen wäre. Es löst sich in Alkalien und in Barytwasser auf. Durch Kochen wird die Base kohlensaures Salz, während Orcin in der Lösung bleibt. In der Luft werden diese Auflösungen bei gewöhnlicher Lufttemperatur bald roth. Das Pikroerythrin fällt nicht neutrales essigsaures Bleioxyd, aber wohl den Bleiessig. Mit Eisenchlorid gibt es eine tief purpurfarbige Flüssigkeit, woraus Ammoniak Eisenoxydhydrat abscheidet. Es fällt nicht salpetersaures Silberoxyd, selbst im Sieden, aber nach einem Zusatz von Ammoniak bildet sich ein Niederschlag, aus welchem im Sieden Silber reducirt wird. Goldchlorid wird dadurch langsam im Sieden reducirt. aber dies geschieht augenblicklich, wenn man Kalihydrat hinzusetzt. Das Pikroerythrin fällt nicht eine Leimlösung.

Roccellsäure. Dieselbe Flechte enthält bekanntlich auch Roccellsäure. Schunck zieht die Erythrinsäure und Roccellsäure aus der Flechte gemeinschaftlich mit kaltem kaustischem Ammoniak aus. Die Lösung gibt mit Chlorcalcium einen Niederschlag von roccellsaurem Kalk, und aus der davon abfiltrirten Lösung kann dann die Erythrinsäure mit Salzsäure ausgefällt werden. Man kann auch beide Säuren aus der Ammoniakflüssigkeit durch Salzsäure niederschlagen und aus dem Niederschlage die Erythrinsäure durch Kochen mit Wasser ausziehen. Aber die letztere wird auf diese Weise nicht so farblos erhalten, wie nach der im Vorhergehenden angeführten Methode.

Aus dem gefällten Kalksalze wird die Roccellsäure durch Behandeln mit Salzsäure abgeschieden. Nach Schunck's Versuchen hat die Roccellsäure alle Eigenschaften einer fetten Säure. Sie setzt sich aus einer Lösung in siedendem Alkohol in Gestalt einer

weissen, krystallinischen Masse ab und durch freiwillige Verdunstung wird sie in breiteren und mehr ausgebildeten Krystallen erhalten. Sie schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch. Bei der trocknen Destillation geht ein ähnliches Liquidum über, welches krystallinisch erstarrt, worauf in der Retorte wenig oder nichts zurückbleibt. Wird das Uebergegangene von Neuem destillirt, so krystallisirt es nicht wieder. Es wurde nicht untersucht. Die Roccellsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und diese Lösungen röthen stark Lakmuspapier. Im Uebrigen fand er Heeren's Angaben über diese Säure bestätigt, und dieselbe zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,07	65,83	24	66,97
Wasserstoff	10,69	10,73	46	10,69
Sauerstoff	22,34	23,44	6	22,34

Ein Bleisalz wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus 2 $\dot{P}b + C^{24}H^{44}O^{5}$, wonach die Säure in freier Form = $\dot{H} + C^{24}H^{44}O^{5}$ ist.

Die Verbindungen der Roccellsäure mit Salzbasen besitzen alle die eigenthümlichen Charactere, welche Seifen oder die Salze der fetten Säuren auszeichnen.

Knop und Schnedermann[1]) haben ferner gefunden, dass sich die Usnesäure durch Behandeln mit Salpetersäure ohne Wärme langsam in einen gelben harzähnlichen Körper verwandelt, welcher sich in der Säure auflöst und durch Wasser ausgefällt werden kann. Durch Auflösen in Alkohol kann er von der darin nicht auflöslichen, unveränderten Usnesäure gereinigt werden. Nach dem Verdunsten sieht er einem gelben Harz ähnlich aus, aber er ist eine Verbindung Usnesäure.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 364.

mit Salpetersäure und brennt beim Erhitzen mit Heftigkeit ab. Seine Lösung in Alkohol wird beim Schütteln mit Eisenvitriol schön grün. Kocht man diesen Körper mit Wasser, so färbt er sich braun und wird verändert.

Kocht man die Lösung der Säure in überschüssigem Kali mit Bleisuperoxyd, so verwandelt sie sich vollständig in Kohlensäure und in Wasser.

Stictinsäure. Sie fanden ferner, dass der bittere Körper in der Sticta pulmonaria, welchen man als Cetrarsäure betrachtet hat, eine andere, aber dieser verwandte Säure ist, welche sie *Stictinsäure* nennen. Sie wird auf dieselbe Weise ausgezogen, wie die Cetrarsäure, und ist auch eben so schwierig rein zu erhalten. Sie ist weniger leicht löslich in Spiritus, als diese, und sie färbt sich nicht blau, wenn man diese Lösung mit Schwefelsäure oder mit Salzsäure kocht, und mit Kali bildet sie ein viel schwerer lösliches Salz, als die Cetrarsäure.

Purrinsäure. Zu den im Jahresberichte 1846, S. 679, mitgetheilten Angaben über das Purree und die darin befindliche Säure hat Erdmann [1]) folgende Nachträge geliefert. Er hatte eine neue Portion davon in kugelförmigen Klumpen von etwa 5 Zoll Durchmesser erhalten, an denen sich deutliche Eindrücke von einem Presstuche zeigten. Sie enthielten wenig von der braunen theerähnlichen Masse, die bei der ersten Untersuchung gefunden wurde; dagegen fand er darin eine nicht unbedeutende Quantität benzoësaures Kali und eine geringe Quantität Purron, ausser purrinsaurer Talkerde, welche die Hauptmasse davon ausmachte.

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 385.

In Bezug auf die Differenz, welche zwischen seinen und Stenhouse's Analysen der Purrinsäure stattfindet, stellte er eine Analyse von purrinsaurem Kali an, wobei er sein früheres Resultat bestätigt fand.

Darauf hat er folgende Verwandlungsproducte studirt, nämlich:

1. Durch *Salzbilder*. Chlor und Brom wechseln aus der Purrinsäure 4 Atome Wasserstoff gegen 4 Atome von dem Salzbilder aus, und bringen dabei neue Säuren hervor, welche viele von den Eigenschaften der Purrinsäure behalten, und *Chlorpurrinsäure* und *Brompurrinsäure* genannt werden können.

Die erstere von diesen wird erhalten, wenn man die Säure in Wasser aufschlämmt und einen Strom von Chlorgas hineinleitet. Die Säure wird dabei dunkler gelb, das krystallinische Ansehen verschwindet, und sie verwandelt sich in gelbe Flocken. Man hört dann mit dem Zuleiten des Chlors auf, weil ein Ueberschuss von diesem das Product wieder zerstört. Chlorpurrinsäure.

Es wird dann auf ein Filtrum genommen, mit Wasser gewaschen, und in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten anschiesst. Man reinigt es dann noch durch einige Umkrystallisirungen.

Die Chlorpurrinsäure schiesst in goldgelben, glänzenden Krystallschuppen an, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, welcher, wenn er kalt ist, wenig davon auflöst. Ihre empirische Zusammensetzung wird durch $C^{40}H^{28}Cl^{4}O^{21}$ ausgedrückt.

Sie bildet eigenthümliche gelbe Salze mit Basen, welche grosse Neigung haben, gelatinös zu werden, wenn man sie aus Wasser abscheidet. Ihre Verbindungen mit Alkalien sind in Wasser auflöslich, aber sie werden daraus durch kohlensaures Kali abge-

schieden, wenn man dieses in einer gewissen Menge hinzusetzt, in gelben gelatinösen Flocken, welche von den Salzen von Kali und von Ammoniumoxyd nach einigen Tagen in der Flüssigkeit in krystallinische Aggregate übergehen. Das Natronsalz bleibt aber gelatinös. Die Salze von Erden und Metalloxyden, welche durch doppelte Zersetzung niedergeschlagen werden, bleiben ebenfalls gelatinös, und haben gewöhnlich eine orangegelbe Farbe. Sie sind etwas löslich in Wasser, so dass sie nicht ohne grossen Verlust ausgewaschen werden können.

Brompurrinsäure. Wird die Purrinsäure pulverförmig mit Brom und Wasser geschüttelt, so bildet sich die Brompurrinsäure. Sie wird zuerst mit Wasser gewaschen und darauf mit kaltem Alkohol, und dann in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus sie beim Erkalten in mikroscopischen, goldgelben Nadeln anschiesst. Die übrig bleibende Flüssigkeit enthält keine krystallisirbare Säure mehr, aber sie lässt nach dem Verdunsten die Brompurrinsäure in einer anderen Modification zurück, welche amorph und in Alkohol viel leichter löslich ist, als die krystallinische. Unter einem Microscope zeigt sie sich aus amorphen Kugeln bestehend, die man auch der krystallinisch abgesetzten eingemengt findet. Zuweilen ist es der Fall, dass die krystallinische Modification nach dem Auflösen in Alkali beim Ausfällen mit einer Säure in die amorphe Modification übergegangen ist. Welche Umstände diesen Uebergang bestimmen, ist unbekannt, aber die amorphe Modification lässt sich nicht in die krystallinische verwandeln. Die empirische Formel für beide ist $C^{40}H^{28}Br^{4}O^{21}$.

Mit Salzbasen bildet sie, wie die Chlorpurrinsäure, gallertförmige Verbindungen, aber die Salze von Kali

und Ammoniumoxyd gehen allmälig in feine nadelförmige Krystalle über.

Lässt man bei der Bereitung der beiden angeführten Säuren die Salzbilder weiter einwirken, so entstehen andere Producte, und zuletzt ist die neu gebildete Säure ganz und gar in diese verwandelt. Diese Producte sind in Wasser auflöslicher. Das, was durch Chlor hervorgebracht wird, schlägt sich einem Theil nach in Gestalt eines gelben Pulvers nieder, welches sich mit brauner Farbe in kohlensaurem Ammoniumoxyd auflöst. Aber aus dieser Lösung kann kein krystallisirtes Product erhalten werden.

2. Durch *Schwefelsäure.* Im Jahresberichte 1846, S. 687, wurde angeführt, dass die Purrinsäure durch concentrirte Schwefelsäure in Purron verwandelt wird, dass sich aber dabei zugleich eine gepaarte Schwefelsäure bildet, welche von Erdmann jetzt genauer studirt und *Hamathionsäure* genannt worden ist. Der Grund zu dieser ungewöhnlichen Benennungsweise für eine gepaarte Schwefelsäure ist nicht angegeben worden. Wir wollen sie *Purrinschwefelsäure* nennen. Purrinschwefelsäure.

Die saure Flüssigkeit, woraus sich das Purron abgesetzt hat, wird mit Wasser verdünnt, wodurch sich noch ein wenig Purron daraus niederschlägt. Sie wird davon abfiltrirt, mit kohlensaurem Baryt oder mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und wieder abfiltrirt. Die klare Lösung verträgt nicht die Verdunstung in der Wärme, man muss sie daher im luftleeren Raume verdunsten, wobei beide Salze gummiähnlich zurückbleiben. In Wasser wieder aufgelöst und mit Bleiessig gefällt, erhält man ein basisches Bleisalz, woraus die Purrinschwefelsäure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Sie gibt

nach dem Verdunsten einen Syrup, welcher nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. In Wasser aufgelöst und lange Zeit gekocht, fängt die freie Säure an sich zu zersetzen, so dass sie dann mit Chlorbarium einen Niederschlag bildet. Durch die Verbrennungs-Analyse des basischen Bleisalzes wurde die Säure aus $\dddot{S} + C^{14}H^{14}O^{12}$ zusammengesetzt gefunden. Wiewohl das gefundene Resultat der Analyse mit den berechneten Quantitäten der brennbaren Bestandtheile gut übereinstimmt, so bleibt doch noch eine Unklarheit in dem Begriffe über die richtige Zusammensetzung dieser Säure übrig. Bei der Analyse des neutralen Barytsalzes wurden 6 Procent Baryt zu viel erhalten, und bei der des neutralen Bleioxydsalzes 2,4 Procent Bleioxyd zu wenig, so wie auch bei der des basischen Bleioxydsalzes 2 bis 3 Procent zu viel. Erdmann fand ausserdem, dass wenn man diese Salze in der Wärme in offener Luft verdunstet, die Flüssigkeit sauer wird, und dass sich daraus ein etwas braun gefärbtes schwefelsaures Salz niederschlägt. Wenn das Salz aus $\dot{R}\dddot{S} + C^{14}H^{14}O^{12}$ besteht, sa kann die Lösung beim Ausfällen der schwefelsauren Base unter keiner anderen Bedingung sauer werden, als dass sie auf Kosten der Luft eine andere neue Säure bildet. Würde dagegen die Säure aus $\dot{H}\dddot{S} + C^{28}H^{28}O^{24}\dddot{S}$ bestehen, so müsste der von Erdmann beobachtete Fall eintreffen, indem, wenn 1 Atom von der gepaarten Säure die Schwefelsäure verliert, 2 Atome von der Base ausgefällt werden, während 1 Atom von der gepaarten Säure frei wird.

Erdmann berechnet die Bildung der Purrinschwefelsäure auf folgende Weise: Ein Atom Purrinsäure besteht aus $C^{40}H^{32}O^{21}$; wenn davon 2 Atome Pur-

von $C^{15}H^8O^4$ abgehen, so bleibt $C^{14}H^{16}O^{15}$, aus dem die Bestandtheile von 1 Atom Wasser austreten, womit sich die überschüssige Schwefelsäure vereinigt.

3. Mit *Salpetersäure* bildet die Purrinsäure nicht weniger als 3 gepaarte Salpetersäuren, die von Erdmann beschrieben und analysirt worden sind.

a) *Purrinsalpetersäure.* Der Verf. nennt sie *Nitroeuxanthinsäure.* Sie wird erhalten, wenn man trockne Purrinsäure in kalte Salpetersäure von 1,31 specif. Gewicht einlegt und darin an einem kühlen Orte 24 Stunden lang liegen lässt. Die Purrinsäure fängt an sich darin aufzuquellen, und ist nach Verlauf jener Zeit in eine hellgelbe körnige Masse verwandelt, über der eine rothgelbe Lösung steht, welche ein wenig Oxalsäure enthält. Eine eigentliche Gasentwickelung findet dabei nicht statt, und die Salpetersäure wird nicht durch die Bildung der Purrinsalpetersäure zersetzt, sondern es treten die Bestandtheile von 1 Atom Wasser aus der Purrinsäure aus, welche durch 1 Atom Salpetersäure ersetzt werden. Man lässt die körnige Masse abtropfen, wäscht sie mit Wasser und löst sie dann in einer grossen Menge siedenden Alkohols auf, woraus sie beim Erkalten blass strohgelb wieder niederfällt, ohne deutliche Krystalle zu bilden, aber unter einem Mikroscop erkennt man feine Blätter. Sie ist wenig oder nicht löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, auch nur wenig in siedendem Alkohol. Nach dem Trocknen bei + 120° besteht sie aus $C^{40}H^{30}N^2O^{25} = \dddot{\overline{N}} + C^{40}H^{30}O^{20}$. Sie würde demnach wasserfrei sein, was zwar nicht unmöglich, aber nicht sehr wahrscheinlich ist. Erdmann schliesst es jedoch aus der Analyse eines Bleisalzes, welches aus $\dot{P}b^2\dddot{\overline{N}} + C^{40}H^{30}O^{20}$ zusammen- Purrinsalpetersäure.

gesetzt gefunden wurde. Aber wenn dieses Salz 1 Atom Wasser z. B. in Gestalt von $\dot{Pb}\dot{\bar{H}}$ enthält, so ist der Beweis nicht entscheidend, so wie es auch durchaus nicht, wie Erdmann vermuthet, beweisen kann, dass diese Säure in ihren neutralen Salzen 2 Atome Basis sättigt. Im Uebrigen ist die Zusammensetzung von keinem anderen Salze dieser Säure untersucht worden.

Die Salze der Purrinsalpetersäure haben grosse Neigung sich gelatinös abzuscheiden. Die Säure wird in der Wärme von kohlensaurem Kali mit gelber Farbe aufgelöst und die Lösung gelatinirt beim Erkalten, aber in der Gallert bilden sich allmälig Krystalle aus. Das Ammoniumoxydsalz gibt gelatinöse gelbe Niederschläge mit kohlensaurem Kali, Chlorbarium, salpetersaurem Nickeloxyd, essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Kupferoxyd. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht ein rothbrauner, mit schwefelsaurem Eisenoxyd ein hellbrauner, und mit salpetersaurem Silberoxyd ein orangegelber Niederschlag, die sich beim Auswaschen wieder auflösen. Diese gelatinösen Niederschläge backen beim Trocknen zusammen und bekommen dabei einen glasigen Bruch. Beim Erhitzen brennen sie mit Verpuffung ab.

Coccinsalpetersäure.

b. *Coccinsalpetersäure.* Wird von Erdmann *Kokkinonsäure* genannt. Sie entsteht, wenn man die Purrinsäure in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, wobei sie sich in dieser auflöst, und bald darauf entsteht eine heftige Entwickelung von rothen Dämpfen, welche noch lange Zeit fortfährt, nachdem man das Gefäss vom Feuer genommen hat. Nach dem Erkalten ist die Säure in gelben Körnern daraus angeschossen, welche nach dem Trocknen durch Reiben stark elektrisch werden.

Bei der Bereitung dieser Säure ist es nicht leicht, den richtigen Punkt zu treffen, wo alle Purrinsalpetersäure zerstört worden ist, so dass, wenn dies nicht stattgefunden hat, die Coccinsalpetersäure mit Krystallschuppen von dieser gemengt erhalten wird. Dadurch hat die Zusammensetzung der Coccinsalpetersäure nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. Eine sie auszeichnende Eigenschaft besteht darin, dass sie mit Alkalien scharlachrothe Salze bildet, welche den Namen für die Säure veranlasst haben, von coccineus, roth. Diese Säure enthält auf jedes Atom Salpetersäure weniger Kohlenstoff und Wasserstoff als die vorhergehende. In dem Kalisalze wurden 19,49 Proc. Kali, 38,6 Proc. Kohlenstoff und 1,09 Proc. Wasserstoff gefunden.

Löst man die Säure in Kalihydrat auf, so kann aus der Lösung das neutrale Kalisalz scharlachroth ausgefällt werden, wenn man eine starke Lösung von kohlensaurem Kali in kleinen Portionen nach einander hinzusetzt, indem dieses Salz in einem Wasser, welches kohlensaures Kali enthält, ziemlich unlöslich ist, aber es löst sich auch in reinem Wasser schwer auf. Das Ammoniumoxydsalz ist ebenfalls roth, aber es wird nicht durch kohlensaures Ammoniumoxyd niedergeschlagen.

4. Durch eine noch weiter fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure wird die dritte Säure hervorgebracht, welche Erdmann *Oxypikrinsäure* nennt, und worauf wir weiter unten wieder zurückkommen, unter dem Namen von Styphninsalpetersäure.

Chlor- und Brompurron.

Aehnliche Verwandlungsversuche hat Erdmann mit dem Purron angestellt:

1. Durch *Salzbilder*. Diese Verwandlungsproducte werden nicht direct hervorgebracht, sondern

durch Behandlung der Chlor- oder Brom-Purrinsäure mit concentrirter Schwefelsäure, worin sich die Säuren auflösen. Aus dieser Lösung fällt Wasser dann Chlorpurron oder Brompurron in Gestalt eines gelben Pulvers aus. Von diesen ist jedoch nur das Chlorpurron genauer untersucht worden, welches aus $C^{15}H^{6}Cl^{2}O^{4}$ zusammengesetzt gefunden wurde, worin also 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt worden ist.

Die saure Flüssigkeit, woraus das Chlorpurron ausgefällt worden ist, enthält eine gepaarte Schwefelsäure, deren Säure sowohl Schwefelsäure als Chlor enthält. Es wäre also recht wichtig gewesen, von der Beschaffenheit dieser Säure einen Begriff zu bekommen, ob z. B. der Paarling der Schwefelsäure $C^{14}H^{12}Cl^{2}O^{12}$ gewesen ist.

2. Mit *Salpetersäure* gibt das Purron ebenfalls 3 gepaarte Salpetersäuren, von denen aber die dritte dieselbe ist, welche am Ende auch aus der Purrinsäure erhalten wird.

a) ***Purronsalpetersäure.*** Ist von Erdmann ***Porphyrinsäure*** genannt worden. Sie wird erhalten, wenn man das Purron mit kalter Salpetersäure übergossen stehen lässt. Im Anfange scheinen sie nicht auf einander einzuwirken, aber nach einer Weile erwärmt sich die Flüssigkeit, indem rothe Dämpfe sich zu entwickeln anfangen. Nach dem Erkalten hat sich die neue Säure in Gestalt eines gelben Pulvers abgesetzt. Sie wird mit Wasser gewaschen und dann in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus sie beim Erkalten in kleinen rothgelben Krystallen anschiesst. Sie ist ein wenig und mit rother Farbe in reinem Wasser auflöslich, aber sie ist darin unlöslich, wenn dasselbe eine freie Säure enthält. In kaltem Alkohol

ist sie wenig auflöslich. Die empirische Zusammensetzung der bei + 100° getrockneten Säure wurde = $C^{26}H^{10}N^{6}O^{19}$ gefunden, und sie sättigte nur 1 Atom Ammoniumoxyd. Versucht man dann die Zusammenpaarung der Bestandtheile zu einer rationellen Formel, so zeigt es sich, dass die Säure 3 Mal so viel Stickstoff enthält, als zur Bildung von 1 Atom darin chemisch wirksamer Salpetersäure erforderlich ist. Da es höchst wahrscheinlich ist, dass sowohl die freie Säure als auch ihr Ammoniumoxydsalz 1 Atom Wasser enthalten hat, so wäre die Formel für die Säure = $\dot{H}\ddot{\bar{N}} + C^{26}H^{8}N^{4}O^{15}$, was vielleicht wiederum ausgemacht werden kann von $C^{26}H^{8}O^{3}\ddot{\bar{N}}^{2}$, wonach der Paarling der Säure eine basische Verbindung von dem organischen Oxyd $C^{26}H^{8}O^{3}$ mit 2 Atomen wasserfreier Salpetersäure wäre. Zu einer neutralen Verbindung wären 3 Atome von der Säure erforderlich gewesen. Inzwischen ist dieses nur eine blosse Vermuthung.

Die Purronsalpetersäure bildet mit Basen rothe Salze. Das merkwürdigste davon ist das Ammoniumoxydsalz, welches aus einer Lösung der Säure in kaustischem Ammoniak durch einen geringen Zusatz von kohlensaurem Ammoniumoxyd niederfällt. Das Salz ist blutroth und wenig löslich in kaltem Wasser, aber auflöslicher in warmem. Beim gelinden Erhitzen verliert es Krystallwasser und wird dunkelroth; darauf geht die Hälfte vom Ammoniak weg, wodurch es eine hellrothe Farbe bekommt. Das dabei zurückbleibende Salz ist dann in Wasser schwer löslich, und aus einer Lösung in siedendem Wasser schiesst es beim Erkalten in hellrothen, federähnlichen Krystallen an. Die Auflösung des neutralen Salzes fällt die Lö-

sungen von Chlorbarium, Chlorcalcium, essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd mit rother, und die von schwefelsaurem Kupferoxyd mit brauner Farbe. Die Salze von Silberoxyd und Kupferoxyd können krystallisirt erhalten werden, und im Allgemeinen lösen sich die meisten von diesen Niederschlägen in vielem Wasser auf. Alle verpuffen, wenn man sie nach dem Trocknen erhitzt.

Zweifach-purronsalpetersaures Ammoniumoxyd in warmer Lösung fällt sowohl aus Chlorbarium als auch aus salpetersaurem Silberoxyd zweifachsaure Salze. Das Barytsalz ist hellroth, und das Silbersalz setzt sich in broncefarbigen Krystallschuppen ab.

Oxypurronsalpetersäure.

b) *Oxypurronsalpetersäure.* Diese Säure wird von Erdmann *Oxyporphyrinsäure* genannt, aus dem Grunde, weil sie 1 Atom Sauerstoff mehr als die vorhergehende enthält. Sie wird erhalten, wenn man das Purron mit warmer Salpetersäure behandelt, bis die Einwirkung sehr heftig wird, wo man dann das Gefäss vom Feuer nimmt und sich selbst überlässt. Die Gasentwickelung dauert dann noch lange Zeit fort, und zuletzt scheidet sich die neue Säure in gelben mikroscopischen Nadeln ab. Sie wurde aus $C^{26}H^{10}N^{6}O^{20}$ zusammengesetzt gefunden, und kann als $\dot{H}\ddot{\ddot{N}} + C^{26}H^{8}O^{4}\ddot{\ddot{N}}^{2}$ betrachtet werden, wobei das hinzugekommene Sauerstoffatom den Sauerstoffgehalt in dem Paarlinge vergrössert hat.

Sie bildet dunkelrothe Salze mit Basen, aber ihre Salze mit Kali und mit Ammoniumoxyd werden nicht niedergeschlagen, wenn man ihre Lösung mit kohlensaurem Alkali vermischt. Das Ammoniumoxydsalz wird beim Verdunsten in Gestalt einer schwarzrothen,

körnig krystallisirten Masse erhalten, welche beim Erhitzen hellroth wird. Die Niederschläge, welche dieses Salz mit den Salzen von Erden und von Metalloxyden gibt, sind denen von der vorhergehenden Säure ähnlich, aber die Farbe derselben zieht sich mehr ins Braune, und sie lösen sich leichter in Wasser auf. Beim Erhitzen verpuffen sie.

Bei der Behandlung verschiedener Gummiharze mit Salpetersäure haben **Böttger** und **Will**[1]) eine neue Säure entdeckt, welche sie *Styphninsäure* nennen, von στυφνος, zusammenziehend, weil sie nicht bitter, sondern rein zusammenziehend schmeckt. Dieselbe Säure wurde ungefähr gleichzeitig auch von **Erdmann** entdeckt, welcher sie aus der Purrinsäure und dem Purron erhielt, und sie, wie vorhin angeführt wurde, *Oxypikrinsäure* nannte. Wir wollen sie *Styphninsäure* nennen. Styphninsalpetersäure.

Nach den ersteren Chemikern wird sie aus einer grossen Anzahl von Körpern erhalten, hauptsächlich aus Gummiharzen, aus allen den von ihnen geprüften Harzen und flüchtigen Oelen, wovon jedoch Styrax liquidus eine Ausnahme macht, welcher sie in höchst unbedeutender Quantität gibt, so wie Drachenblut und Opopanax, welche sie gar nicht liefern. Ausserdem wird sie gebildet aus den Wasserextracten von Fernambuk, Sandelholz und Gelbholz. Wenn sie sich bildet, so entsteht ausser ihr nicht auch Pikrinsalpetersäure und auch keine andere feste Säure, als Benzoesäure und Oxalsäure.

Als am zweckmässigsten zu ihrer Bereitung geben sie Gummi ammoniacum und Asa foetida an. Die

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 273.

letztere ist am billigsten und liefert ungefähr 3 Proc. reiner Styphninsalpetersäure.

Man übergiesst wallnussgrosse Stücke von der Asa foetida in einer geräumigen Porcellanschale mit 4 bis 6 Theilen reiner Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht, erhitzt das Gemenge bis zu $+70^{0}$ oder $+75^{0}$, und nimmt es, wenn dieser Wärmegrad erreicht ist, sogleich vom Feuer. Es beginnt dann bald eine heftige Einwirkung, das Harz erweicht, zerfällt und löst sich theilweise auf, wobei sich ein brandgelber Schaum auf der Oberfläche ansammelt, welcher unter Entwickelung von Stickoxydgas bald so zunimmt, dass die Masse überzusteigen droht, was durch häufiges und starkes Niederrühren verhindert wird. Das Ungelöste hat sich, wenn das starke Aufblähen nachlässt, in eine citronengelbe Masse verwandelt, welche so zähe wie Vogelleim ist. Sie ist ein intermediäres Product, welches nach dem Erkalten so hart ist, dass es zu Pulver gerieben werden kann, und welches beim Erhitzen schwach verpufft. Es verdient allerdings eine besondere Untersuchung. Man setzt dann die Schale wieder aufs Feuer und kocht, bis sich die zähe Masse aufgelöst hat, indem man die Salpetersäure, welche dabei wegdunstet, von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Zur Auflösung gehen 5 bis 6 Stunden hin, welche Zeit durch einen Zusatz von höchst concentrirter Salpetersäure auf 2 bis 3 Stunden abgekürzt werden kann. Die Masse fängt dann an dick und dunkel rothbraun zu werden. Sie ist hinreichend genug gekocht, wenn eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser ein feines gelbes sandiges Pulver abscheidet und die Flüssigkeit dabei citronengelb ist. Ist der Niederschlag flockig, so wird das Kochen noch längere Zeit fortgesetzt,

bis er sich sandig zeigt. Man dunstet dann die Salpetersäure im Wasserbade so weit wie möglich davon ab, vermischt den Rückstand mit einer grossen Menge siedenden Wassers, rührt wohl um und fügt eine Lösung von kohlensaurem Kali in kleinen Portionen nach einander hinzu, jedoch so, dass kein Ueberschuss davon hinzukommt, weil sich darin eine harzähnliche, durch die Salpetersäure unvollkommen veränderte Masse, die durch das Aufbrausen an die Oberfläche geführt wird, auflösen und die Flüssigkeit dunkel schwarzbraun färben würde. Wenn die Flüssigkeit so genau wie möglich neutral geworden ist, filtrirt man sie durch graues Löschpapier, verdunstet sie etwas und lässt sie krystallisiren, wobei eine braune oder braunrothe Krystallkruste von unreinem styphninsalpetersaurem Kali anschiesst, wovon durch wiederholte Verdunstungen der Mutterlauge noch mehr erhalten wird, bis zuletzt eine dunkelgefärbte Mutterlauge übrig bleibt, welche hauptsächlich Salpeter enthält.

Das erhaltene Salz wird in siedendem Wasser mit Thierkohle behandelt und dann noch ein paarmal umkrystallisirt. Aus einer gesättigten siedenden Lösung dieses Salzes fällt, nachdem man sie bis zur Uebersättigung des Kali's mit Salpetersäure versetzt hat, zuerst pulverförmige Styphninsäure nieder, und darauf setzt sich diese in kleinen farrnkrautähnlichen Krystallen ab. Sie wird dann mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus siedendem Alkohol auskrystallisirt.

Die Styphninsalpetersäure schiesst aus der Alkohollösung nach 2 bis 3 Stunden in wohl ausgebildeten, 3 bis 4 Linien langen, ziemlich dicken, blassgelben, sechsseitigen Prismen an, die an den Enden

gerade abgestumpft sind. Sie hat einen etwas zusammenziehenden Geschmack, der weder sauer noch bitter ist, knirscht zwischen den Zähnen und ist wasserhaltig. Sie schmilzt beim gelinden Erkitzen, erstarrt dann wieder krystallinisch, stösst beim stärkeren Erhitzen Dämpfe aus, welche entzündet werden können, und brennt beim raschen Erhitzen wie fein geriebenes Schiesspulver mit Heftigkeit ab. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und braucht 88 Theile davon bei + 62°. Die Lösung ist gelb. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Sie löst sich auch ohne Veränderung in siedender Salpetersäure und in siedender Salzsäure auf, in der letzteren jedoch etwas weniger. Von concentrirter Essigsäure wird sie mehr als von Wasser aufgelöst. Ihre Lösungen färben die Haut gelb.

Die wasserhaltige Säure besteht nach den übereinstimmenden Analysen sowohl von Böttger und Will als auch von Erdmann aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	12	29,420
Wasserstoff	6	1,222
Stickstoff	6	17,140
Sauerstoff	16	52,218

Böttger und Will berechnen diese Zusammensetzung zu $\dot{H} + C^{12}H^{4}N^{6}O^{15}$, gestützt auf mehrere von ihnen angestellte Analysen von Salzen, worin jedoch das eine Wasseratom durch 2 Atome Basis ersetzt war. Aber eines von den neutralen Salzen, nämlich das styphninsalpetersaure Ammoniumoxyd, welches sowohl von ihnen als auch von Erdmann mit einerlei Resultaten analysirt wurde, würde, wofern die Säure nicht mehr als 1 Atom Wasser enthielte, aus 1 Atom Säure bestehen, verbunden mit

1 Atom Ammoniumoxyd und 1 Atom Ammoniak, was wohl nicht als wahrscheinlich angesehen werden kann, weshalb Erdmann die wasserhaltige Säure, meiner Ansicht nach richtig, zu $\dot{H}^2 + C^{12}H^2N^6O^{14}$ annimmt. Dieser Wasserstoffgehalt ist allerdings ungewöhnlich klein, aber die Verhältnisse werden nur auf diese Weise klar. Die wasserfreie Säure, so wie sie sich in Verbindung mit Basen befindet, besteht dann aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	12	31,751
Wasserstoff	2	0,440
Stickstoff	6	18,498
Sauerstoff	14	49,311

Atomgewicht = 2839,10. Die wasserhaltige Säure ist dann $2\dot{H} + C^{12}H^2N^6O^{14}$, sie hat 3064,06 Atomgewicht und enthält 7,342 Procent basisches Wasser.

Die Säure muss, wenn sie in ihren neutralen Salzen 2 Atome Basis sättigt, 2 Atome Salpetersäure enthalten, gepaart mit einer Verbindung von salpetriger Säure und einem organischem Oxyd $= C^{12}H^2O\dddot{N}$, und die rationelle Formel für die wasserfreie Säure ist dann $2\ddot{\ddot{N}} + C^{12}H^2O\dddot{N}$. Sie unterscheidet sich von der Pikrinsalpetersäure dadurch, dass sie 1) ein Atom von dem Paarling enthält, verbunden mit 2 Atomen Salpetersäure in dem Zustande, um durch unorganische Basen gesättigt werden zu können, und 2) dadurch, dass der Paarling 1 Aequivalent Wasserstoff weniger enthält, und dabei nur 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom salpetriger Säure.

Styphninsalpetersaure Salze. Diese Säure ist eine ziemlich starke Säure, so dass sie kohlensaure Salze mit Leichtigkeit zersetzt, besonders in der Wärme, wo sie in einer concentrirteren Lösung

angewandt werden kann. Sie gibt, wenn man sie im Ueberschuss anwendet, leicht zweifach-styphninsalpetersaure Salze, worin nur das eine Atom Salpetersäure mit Basis gesättigt worden ist. Diese sauren Salze geben, wenn man ihre Lösung mit einem kohlensauren Metalloxyd behandelt, z. B. mit den Oxyden von Kobalt, Nickel, Kupfer, lösliche neutrale Doppelsalze, welche die Eigenschaft besitzen, dass sie, wenn man ihre Lösung mit Thierkohle digerirt, das Metalloxyd an die Kohle abtreten, so dass in der Lösung das zweifach-styphninsalpetersaure Salz der stärkeren Base übrig bleibt. — Diese Salze sind gelb, die neutralen orangegelb. Die letzteren detoniren heftig, und die ersteren geben beim vorsichtigen Erhitzen zuerst einen Theil der freien Säure ab und darauf explodiren sie. Die neutralen Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser leichter auflöslich als die pikrinsalpetersauren, aber sie scheiden sich fast vollständig aus der Lösung ab, wenn man ein kohlensaures Alkali hinzusetzt, wodurch sie in Gestalt eines gelben oder gelbrothen krystallinischen Pulvers abgeschieden werden. Es kann ein Ueberschuss an Kalihydrat mit den Salzen gekocht werden, ohne dass sich die Säure darin verändert. Die styphninsalpetersauren Salze haben viel Aehnlichkeit mit den pikrinsalpetersauren. Man unterscheidet sie am sichersten, wenn man das neutrale Salz durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, wobei das styphninsalpetersaure Salz doppelt so viel schwefelsaures Kali gibt, als das neutrale pikrinsalpetersaure. Dagegen erhält man wenig verschiedene Resultate, wenn man ein zweifach styphninsalpetersaures Salz mit einem neutralen pikrinsalpetersauren vergleicht. Die Formel der neutralen styphninsalpetersauren Salze ist $2\dot{R}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} +$

$C^{12}H^2O\bar{\bar{N}}$, die der zweifach styphninsalpetersauren $= \dot{R}\ddot{\bar{\bar{N}}} + \dot{H}\ddot{\bar{\bar{N}}} + C^{12}H^2O\ddot{\bar{N}}$. Die neutralen Salze enthalten häufig Krystallwasser, wovon sie bei + 100° ein Atom zurückhalten. Dieser Umstand scheint Böttger's und Will's Ansicht von der empirischen Zusammensetzung der Säure veranlasst zu haben. Aber sie trockneten ihre Salze nur bei + 100°, während das letzte Wasseratom oft einer viel höheren Temperatur widersteht, ohne sich austreiben zu lassan.

Styphninsalpetersaures Kali. a) *Neutrales* wird durch genaue Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kali und Verdunsten in der Wärme erhalten, wobei es in orangegelben Warzen anschiesst, die aus Nadeln bestehen, welche von einem gemeinschaftlichen Centrum ausgehen. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser und es bedarf 58 Theile davon bei + 23°, was jedoch nicht halb so viel ist, wie das pikrinsalpetersaure Kali bedarf. Es enthält 1 Atom Wasser, welches bei + 100° nicht weggeht. — b) *Zweifach*, wird erhalten, wenn man in der warmen Lösung des vorhergehenden Salzes noch 1 Atomgewicht von der Säure auflöst, worauf es beim Erkalten in haarfeinen Nadeln anschiesst, welche nach dem Abgiessen der Mutterlauge zu einem körnigen und sandig anzufühlenden Pulver zusammenfallen. Aus einer weniger stark concentrirten und in einem grösseren Volum angewandten Lösung schiesst es erst nach 24 bis 48 Stunden in grösseren und festeren Krystallen an. Es enthält, ausser 1 Atom basischen Wassers 2 Atome oder 3,08 Procent Krystallwasser, welches bei + 100° weggeht.

Styphninsalpetersaures Natron. a) *Neutrales* krystallisirt in kleinen, hellgelben Nadeln, häufig

zusammengewachsen zu kugelförmigen Warzen, welche 6 Atome Wasser enthalten, wovon 5 Atome oder 13,3 Procent bei + 100° weggehen. b) Ein *zweifachsaures* Salz konnte nicht hervorgebracht werden.

Styphninsalpetersaures Ammoniumoxyd. a) *Neutrales* ist ziemlich leicht löslich in Wasser und schiesst in etwas grossen, orangefarbigen Nadeln an. Es ist wasserfrei und besteht nach übereinstimmenden Analysen aus 2 $\dot{A}m\ \ddot{\ddot{N}} + C^{12}H^{2}O\ddot{\ddot{N}}$. b) *Zweifach*, schiesst in grossen, zolllangen, plattgedrückten, hellgelben Nadeln an, wenn die Lösung weniger concentrirt ist und die Krystallisation langsam geschieht, aber dagegen in haarfeinen, zusammengefilzten Nadeln, wenn eine starke Lösung rasch abgekühlt wird. Es enthält ausser dem basischen Wasser 2 Atome oder 6,4 Proc. Krystallwasser, welches bei + 100° weggeht. Die Ammoniumoxydsalze verpuffen schwach beim Erhitzen.

Styphninsalpetersaurer Baryt wird durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in der warmen Lösung der Säure erhalten. Er schiesst beim Erkalten in kurzen, feinen, orangegelben Nadeln an, welche 5 Atome Wasser enthalten, wovon nur 2 oder 4,23 Procent bei + 100° weggehen. In kaltem Wasser ist er schwer auflöslich.

Styphninsalpetersaurer Strontian ist leichter löslich als das vorhergehende Salz, und schiesst in grossen, warzenähnlichen Gruppen von concentrischen, langen, hellgelben Nadeln an, welche 5 Atome Krystallwasser enthalten, wovon 3 Atome oder 7,18 Proc. bei + 100° weggehen.

Styphninsalpetersaurer Kalk ist leicht löslich und krystallisirt in hellgelben, warzenförmig gruppirten Nadeln, welche 8 Atome Wasser enthalten, wo-

von 4 Atome oder 10,14 Procent bei + 100° weggehen.

Styphninsalpetersaure Talkerde ist so leicht löslich, dass man sie schwierig krystallisirt erhalten kann, in welchem Fall sie hellgelbe Warzen bildet, aber gewöhnlich sintert der Rückstand zu einer hellgelben Masse zusammen. Bei + 100° verliert sie 9,1 Procent Wasser.

Styphninsalpetersaures Manganoxydul, zweifach, ist leicht löslich und schiesst im Exsiccator in grossen, hellgelben, rhombischen, dicken Tafeln an, welche oft zolllang und ¼ Zoll breit sind. Beim Erhitzen wird es zuerst roth, schmilzt dann und gibt bei + 100° zehn Atome oder 23,68 Procent Wasser ab, aber es hält ausser dem basischen Wasser noch 2 Atome zurück. Beim stärkeren Erhitzen brennt es ohne Knall ab, wie Pulver von Schiesspulver.

Styphninsalpetersaures Eisenoxydul ist so leicht löslich, dass es schwierig anschiesst, schwarzgrüne, undeutliche Krystalle bildend. Aus dem Ammoniumsalz wird durch Vermischen mit einer warmen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Kali ein Salz in gelben Nadeln erhalten, welches aber ein Doppelsalz sein kann.

Styphninsalpetersaures Kobaltoxyd krystallisirt in hellbraunen, warzenförmig gruppirten, bis zu ein Paar Linien langen Nadeln, welche 8 Atome Krystallwasser enthalten, wovon die Hälfte = 9,62 Procent bei + 100° weggeht.

Mit dem Kalisalz bildet es ein Doppelsalz = $\dot{K}\overset{.....}{\bar{N}} + \dot{C}o\overset{.....}{\bar{N}} + C^{12}H^{2}O\overset{...}{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$, welches in braunen, warzenförmigen Krystallschuppen anschiesst, und welches 1 Atom Wasser bei + 100° verliert.

Styphninsalpetersaures Nickeloxyd-Kali, schiesst

in braunen Krystallkrusten an, welche 4 Atome Krystallwasser enthalten, wovon bei + 100° nichts weggeht.

Styphninsalpetersaures Zinkoxyd ist so leicht löslich, dass es nur in einem Exciscator aus einer sehr concentrirten Lösung anschiesst, wo es dann warzenförmig gruppirte Nadeln bildet. Es enthält 9 Atome Krystallwasser; wovon nur 3 Atome oder 3,6 Procent bei + 100° weggehen. In der Luft wird es feucht.

Styphninsalpetersaures Bleioxyd fällt basisch nieder, wenn man die Säure mit einer neutralen Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt. Es ist hellgelb und flockig, enthält 4 Atome Bleioxyd und 3 Atome Wasser, welches nicht bei + 100° weggeht. Es detonirt heftig, selbst durch starken Druck, so dass es beim Zusammenreiben mit Kupferoxyd für die Analyse explodirte.

Styphninsalpetersaures Kupferoxyd löst sich mit dunkelbrauner auf, aber es setzt sich beim freiwilligen Verdunsten in hellgrünen Nadeln ab, welche 9 Atome Wasser enthalten, wovon 6 Atome oder 13,90 Procent bei + 100° weggehen. Es detonirt äusserst heftig.

Styphninsalpetersaures Kupferoxyd-Kali wird erhalten, wenn man zweifach styphninsalpetersaures Kali mit kohlensaurem Kupferoxyd sättigt, und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Es krystallisirt in braunen, warzenförmig gruppirten Nadeln, welche 5 Atome Krystallwasser enthalten, wovon 3 Atome oder 7,51 Procent bei + 100° weggehen. Es explodirt beim Erhitzen mit grosser Gewalt.

Styphninsalpetersaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd wird auf ähnliche Weise erhalten, und schiesst

in kurzen, dicken, braunen Krystallen an, welche beim Erhitzen wie lockeres Schiesspulver abbrennen. Enthalten 7 Atome Krystallwasser, wovon 6 Atome oder 14,8 Procent bei + 100° weggehen.

Styphninsalpetersaures Silberoxyd wird am besten erhalten, wenn man kohlensaures Silberoxyd in einer gesättigten Lösung der Säure bei + 60° auflöst. Das Salz ist schwer löslich und schiesst bald nachher in sehr grossen hellgelben Krystallen an, welche eigentlich aus plattgedrückten Nadeln zusammengewachsen sind. Bei einer sehr langsamen Krystallisation erhält man blättrige Krystalle, welche Palmzweigen ähnlich aussehen. Die Auflösung des Salzes verträgt nicht Kochen, indem dabei Silber reducirt wird. Das bei + 100° getrocknete Salz hält 2 Atome Krystallwasser zurück.

Verwandlungen der Styphninsalpetersäure.

1) Durch *reducirende Körper*. Eine concentrirte warme Lösung der Styphninsalpetersäure löst Eisen und Zink mit Leichtigkeit auf, aber die Salze, welche auf diese Weise gebildet werden, enthalten die Säure nicht unverändert. Es entwickelt sich ein wenig Wasserstoffgas, dessen Quantität aber bei Weitem nicht dem aufgelösten Metall entspricht. Die Lösung ist dunkelgrün oder grünbraun, aber sie ist nicht weiter untersucht worden.

Die Säure löst Schwefeleisen mit sehr schwacher Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf.

Die Styphninsalpetersäure allein verändert sich nicht durch Schwefelwasserstoff; wird aber die Säure in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und dann Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung hineingeleitet, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel rothbraun und lässt beim Verdunsten eine schwarze

Masse zurück. Wasser lässt Schwefel und einen schwarzen pulverförmigen Körper zurück, und löst das Ammoniumoxydsalz von einer neuen Säure auf, welche sich der Styphninsalpetersäure analog verhält.

Die Producte von diesen reducirenden Einwirkungen verdienen genauer untersucht zu werden.

2. Durch *Säuren*. *Königswasser* zerstört sie im Sieden vollkommen und die Flüssigkeit enthält dann Oxalsäure.

Concentrirte Schwefelsäure zerstört sie ebenfalls in einer höheren Temperatur. Wird ein Gemisch von Schwefelsäure, Styphninsalpetersäure und Alkohol erhitzt und dann destillirt, so geht ein öläbnliches Liquidum über, welches wie oxalsaures Aethyloxyd aussieht, aber nicht genauer untersucht wurde.

Vegetabilische Salzbasen. Alles was in den letzten 10 Jahren über die vegetabilischen Salzbasen bekannt geworden ist, bestätigt die in den vorhergehenden Jahresberichten ausgesprochene Ansicht über ihre Zusammensetzung, nämlich dass sie Ammoniak enthalten, gepaart mit einem nach Art der organischen Natur zusammengesetzten Körper von mannichfach verschiedener Art. Das Ammoniak ist dann in diesen gepaarten Verbindungen das chemisch wirksame Alkalische, modificirt durch den Paarling in dem Grade seiner elektropositiven Eigenschaften, und es kann, gleichwie das Ammoniak allein, in Ammonium, Ammoniumoxyd und selbst, wovon wir im vorigen Jahresberichte, S. 557, ein Beispiel kennen gelernt haben, in Amid verwandelt werden. Verwandlungen, welche auf die einfachste und klarste Weise die Erfahrungen erklären, welche wir über diese Basen und ihre Salze gemacht haben, und für welche nach den metaleptischen An-

sichten, die sich nun bei einer so grossen Anzahl von Chemikern geltend gemacht haben, auf keine wahrscheinliche Weise Rechenschaft gegeben werden kann.

Die Körper, womit das Ammoniak in diesen Basen gepaart ist, sind von mannichfach verschiedener chemischer Art: Radicale oder nicht oxydirte Stoffe, Oxyde, Chlorüre, Bromüre, Sulfurete und salzartige Verbindungen. — In dem 5. Theile der jetzt herauskommenden deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie habe ich die Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der vegetabilischen Salzbasen ausführlich dargestellt, worauf ich hier hinweise.

Um nach diesen Ansichten abgehandelt werden zu können, müssen diese Salzbasen auch entsprechende Benennungen haben, und diejenigen, deren ich mich im Folgenden bedienen werde, gehen von folgenden Gründen aus. Jedes Pflanzenalkali hat einen eigenthümlichen empirischen Namen, welcher so betrachtet wird als habe er seinen Ursprung von dem Paarling, und welcher mit grosser Bequemlichkeit angewandt wird, wenn man das Pflanzenalkali in der gewöhnlichen Sprache bezeichnen will. Soll aber ausgedrückt werden, in welchem Zustande sich der basische Bestandtheil befindet, so muss die Benennung so eingerichtet werden, dass dies möglich wird. Ohne das Gedächtniss mit neuen Namen zu überhäufen, wird dieser Zweck am besten dadurch erreicht, dass man dem empirischen Namen die Worte Ammoniak, Ammonium, Ammoniumoxyd, Amid, oder den verschiedenen Zustand hinzufügt, worin es in der Verbindung enthalten ist, z. B. Morphinammoniak, Morphinammonium, Morphinammoniumoxyd, Morphinamid. — Wir haben das Morphin in dem Zustande von Mor-

phinammoniak, wenn es wasserfrei ist, als Morphinammoniumoxyd, wenn es sich mit 1 Atom Wasser verbunden hat, und als Morphinammoniumoxydhydrat, wenn es sich mit 2 oder mehreren Atomen Wasser verbunden hat, in welchem Falle es stark alkalisch reagirt. Salzsaures Morphin enthält, wie wir wissen, keine Salzsäure, sondern es ist Morphinchlorammonium, und schwefelsaures Morphin ist schwefelsaures Morphinammoniumoxyd. Die Symbole, womit die Zusammensetzung der Verbindungen von den Pflanzenalkalien oft so kurz ausgedrückt werden, müssen der rationellen Ansicht von der Benennung völlig entsprechend eingerichtet werden, und werden leicht erhalten, wenn der erste Buchstabe des empirischen Namens mit noch einem oder nach Erforderniss mehreren, cursiv und klein geschriebenen Buchstaben begleitet den Paarling ausdrückt, indem man dann noch Ak, Am, Åm und Ad hinzufügt, um hiermit den chemischen Zustand des basischen Bestandtheils auszudrücken. Folgende Beispiele mögen dies verdeutlichen:

mph Ak . . .	Morphinammoniak
mph Am . . .	Morphinammonium
mph Åm . . .	Morphinammoniumoxyd
mph Am €l . .	Morphinchlorammonium
mph Åm S̈ . .	Schwefelsaures Ammoniumoxyd
mph Am €l + Pt €l²	Morphinammonium-Platinchlorid
Hg €l + *mph* Ak	Quecksilb.chlorid-Morphinammoniak
an Ad C̈ . . .	Oxanilinamid (Jahrb. 1847. S. 557).

Strychnin. Reaction darauf.

Mack [1]) hat gezeigt, dass die Reaction auf Strychnin mit einer wenig Salpetersäure enthaltenden Schwefelsäure

1) Buchn. Rep. Z. R. XLII, 64.

und Bleisuperoxyd, welche E. Marchand angegeben hat (Jahresb. 1845, S. 400), eben so gut mit Braunstein erhalten werden kann, und dass Pulver von Nux vomica, wenn man es auf diese Weise behandelt, beim Zusatz von fein geriebenem Braunstein die dunkelblaue Farbe annimmt, welche allmälig durch Violett und Rosenroth in Gelb übergeht.

Mack macht die Probe auf die Weise, dass er das Pulver mit verdünnter Salpetersäure und mit wenigem fein geriebenem Braunstein vermischt und dann einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzusetzt. Um diese Farbenreaction hervorzubringen, ist nicht mehr als $\frac{1}{1000}$ Gran Strychnin erforderlich. In Betreff der nicht erforderlichen Gegenwart von Salpetersäure bei dieser Probe s. Jahresb. 1847, S. 545.

Otto [1]) wendet zu demselben Endzweck Schwefelsäure und einige Tropfen einer Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali an, wodurch die Farbe prächtig violett wird.

Phosphorsaures Strychnin.

Anderson [2]) hat die Verbindungen der Phosphorsäure mit Strychnin untersucht.

a) *zweifach-phosphorsaures Strychninammoniumoxyd*, $str\,\dot{A}m^2\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}^2\ddot{\ddot{P}} + 6\dot{H}$, wird sehr leicht erhalten, wenn man Strychnin in Phosphorsäure auflöst. Es schiesst nach dem Verdunsten mit 6 Atomen Krystallwasser an, die sich bei $+ 126^0$ austreiben lassen. Sie betragen 7,95 Procent. Das basische Wasser in der Phosphorsäure bleibt zurück.

b) *Neutrales*, $str\,\dot{A}m^2\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$, wird erhalten, wenn man die Lösung des vorhergehenden Salzes lange Zeit mit überschüssigem Strychnin digerirt. Die Säure

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 511.

2) Privatim mitgetheilt.

löst von der Base nicht mehr auf, als bis die Lösung aufgehört hat, sauer zu reagiren, was erst nach langer Digestion stattfindet. Beim Verdunsten der Flüssigkeit schiesst zuerst das neutrale Salz an, welches schwerer löslich ist, worauf die Mutterlauge, welche dann sauer reagirt, nach weiterem Verdunsten das zweifach-phosphorsaure Salz gibt. Ausser dem 1 Atom Krystallwasser, welches in der Hitze nicht ausgetrieben werden kann, enthält das neutrale Salz noch mehrere Atome, welche leicht daraus zu entfernen sind, deren Anzahl aber nicht bestimmt worden ist.

Brucin mit Salpetersäure. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 722, Gerhardt's Angabe an, dass Brucin durch Salpetersäure mit Entwickelung von salpetrigsaurem Aethyloxyd zersetzt werde, und Liebig's Erklärung, dass diese Angabe unrichtig sei. Der erstere [1]) hat nun angeführt, dass das abweichende Resultat darin seinen Grund habe, dass Liebig äussere Wärme dabei angewandt hätte. Um die Richtigkeit seiner Angabe zu beweisen, hat Gerhardt nachher 3 Grammen geschmolzenes Brucin und Salpetersäure von 1,40 specif. Gewicht angewandt, welche letztere in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt wurde, ohne Anwendung von äusserer Wärme, weil die Masse sich doch von selbst auf $+ 40^0$ bis $+ 50^0$ erhitzt. Anstatt einer Vorlage wandte er ein U förmiges Rohr an, welches in ein Gemenge von Eis und Kochsalz eingesenkt worden war. Es entstand eine Gasentwickelung, welche keine Spur von Stickoxyd entführte. Das Gas roch nach Reinetten-Aepfel, liess sich entzünden und verbrannte mit grünlicher Flamme.

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 318.

Aber in dem U förmigen Rohre condensirte sich während einer ½ Stunde lang fortdauernden Gasentwickelung kein Liquidum; denn das salpetrigsaure Aethyloxyd verdunste, wie er meint, völlig mit dem übrigen Gase. Die Gründlichkeit in dem Beweise für die Bildung dieser Aetherart in diesem Falle, characterisirt den, welcher sie anwendet.

Laurent[1]) hat jedoch seinem Gefährten in dem Streit mit Liebig zu Hülfe zu kommen gesucht, und gibt an, dass er 15 Grammen Brucin mit Salpetersäure angewandt, das zugleich entwickelte Kohlensäuregas in Kalk aufgefangen und ein Liquidum condensirt habe, dessen Siedepunkt nicht + 10° überstiegen, und welches bei der Analyse 29 Proc. Kohlenstoff und 6 Proc. Wasserstoff gegeben hätte, woraus er den Schluss zieht, dass dieses Liquidum, da salpetrigsaures Aethyloxyd 32 Proc. Kohlenstoff und 6,6 Proc. Wasserstoff enthält, wohl als salpetrigsaures Aethyloxyd angesehen werden könne. Aber die Abweichung von 3 Procent Kohlenstoff und 0,6 Procent Wasserstoff scheint doch, was auch dieses Liquidum gewesen sein mag, selbst diesen Versuch nicht zu einem Zeugniss in dem bestrittenen Satz zu erheben, welcher gerade wegen der Ungewöhnlichkeit in der Hervorbringung der Aetherart in einem solchen Falle den strengsten Beweis für die Identität des Products mit salpetrigsaurem Aethyloxyd erfordert.

Bei diesen Versuchen fand Laurent, dass sich das Brucin in einen pomeranzenrothen Körper verwandelt, und es glückte ihm, diesen krystallisirt zu erhalten. Diesen neuen Körper hat er *Kakothelin*[2]) Kakothelin.

---

1) Comptes rend. XXII, 633.

2) Kommt wohl dieser Name von κακος, böse, übel, und

genannt. Er gibt an, dass er nach seiner Analyse aus $C^{21}H^{22}N^{4}O^{10}$ bestehe, und dass, wenn man nach Regnault das Brucin aus $C^{46}H^{52}N^{4}O^{8}$ zusammengesetzt annehme, aus 1 Atom Brucin, 3 Atomen Salpetersäure und 1 Atom Wasser 2 Atome Kakothelin und 1 Atom salpetrigsaures Aethyloxyd entstehen würden, dass also Gerhardt Recht haben müsse [1]). Aber vor allem anderen ist es nicht richtig entschieden, dass das Brucin 46 Atome Kohlenstoff, 52 Atome Wasserstoff und 8 Atome Sauerstoff enthält, indem andere Versuche 44 C, 50 H und 7 O auszuweisen scheinen. Aber abgesehen von dieser Unsicherheit, so dürfte sich bei dieser Verwandlung kein Gas entwickeln, und dennoch findet nach Gerhardt's Versuch die Bildung einer solchen Menge von Gas statt, dass der Aether darin völlig abdunstet, und Laurent gibt an, dass, wenn dieses Gas von Kalk eingesogen wird, in welchem Falle es wohl Kohlensäuregas sein muss, sich der Aether condensirt. Aber für dieses Gas nimmt Laurent's Berechnung durchaus nichts auf. Alle diese Untersuchungen sind auf Schrauben gestellt, um einen Satz zu beweisen, der, wenn er

---

θέλω, ich will? Zwischen Liebig und Laurent ist wegen verschiedener Meinungen ein Streit entstanden, bei dem diese so abgeleitete Benennung als Epigraph dienen könnte.

1) 2 Atome Kakothelin $= 42C + 44H + 8N + 20O$
1 Atom salpetrigsaures Aethyloxyd $= 4C + 10H + 2N + 4O$

$= 46C + 54H + 10N + 24O$

1 Atom Brucin $= 46C + 52H + 4N + 8O$
3 Atome Salpetersäure $= 6N + 15O$
1 Atom Wasser $= 2H \quad 1O$

$= 46C + 54H + 10N + 24O.$

unpartheiisch geprüft wird, vielleicht dennoch unrichtig befunden werden kann.

Das Kakothelin verwandelt sich beim Behandeln mit Ammoniak in verschiedene Producte, von denen eins eine Salzbasis von merkwürdigen Eigenschaften ist. Sie enthält Stickstoff in oxydirter Form, und sie verhält sich in erhöhter Temperatur ähnlich denen, welche eine von den Oxydationstufen des Stickstoffs enthalten (sie verpufft?). Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rosenrother Farbe auf, welche in der Wärme in eine violette übergeht. Mit Platinchlorid bildet sie ein orangegelbes Doppelsalz. Sie ist nicht analysirt worden, weil die erhaltene Quantität zu gering war.

Phosphorsaures Brucin.

Anderson[1]) hat gefunden, dass Brucin nicht, wie das Strychnin, ein saures Salz mit Phosphorsäure bildet. Er fand, dass sich das neutrale Salz mit Leichtigkeit bildet, und dass es in kurzen Prismen anschiesst. Es löst sich leicht in einer Lösung von zweifach-phosphorsaurem Natron auf, aber nicht in einer Lösung von dem neutralen. Aus dieser Lösung schiesst beim Verdunsten ein Doppelsalz in grossen Krystallen an, welche einem Prisma mit quadratischer Basis anzugehören scheinen. Das Salz besteht nach seiner Analyse aus $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}^2\overset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}} + br\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}^2\overset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}} + 2\dot{\mathrm{H}}$. Aber ausser diesem Wasser, welches es bei $+ 100^0$ nicht verliert, enthält es noch eine so grosse Menge von leicht daraus zu entfernendem Wasser, dass dieses das Mehrfache vom Gewicht des Salzes ausmacht.

Phosphorsaures Chinin.

Anderson hat ferner gefunden, dass die Phosphorsäure mit Chinin mit grosser Leichtigkeit ein basisches Salz $= qu\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}^5\overset{\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}} + 5\dot{\mathrm{H}}$ gibt, wenn man die

---

1) Privatim mitgetheilt.

Säure sich mit Chinin sättigen lässt. Die Lösung gibt nach gelindem Verdunsten feine seideglänzende Nadeln, welche von gemeinschaftlichen Mittelpunkten ausgehen. Wird sie zu weit verdunstet, so erstarrt sie zu einem Gewebe von solchen seideähnlichen Nadeln. Der Wassergehalt beträgt 7,57 Proc. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist aus dem Grunde wichtig, weil sie in Betreff des fraglichen Atomgewichts von Chinin einen entscheidenden Beweis ausmacht, dass das Chinin nicht, wie man anzunehmen geneigt war, ein doppelt so grosses Atomgewicht hat, welches man aus anderen basischen, als neutral betrachteten Salzen ableitete.

Bromcinchonin.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 571, dass es Laurent geglückt sei, in dem Paarling des Cinchonins 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 Aequivalente Chlor auszuwechseln, dass aber bei den Versuchen, denselben Austausch mit Brom hervorzubringen, dieser nur halb so gross geworden sei. Eine kurze Notiz von Laurent [1]) hat nachher gezeigt, dass es ihm geglückt ist, den Austausch bei beiden zu nur 1 Aequivalent hervorzubringen, und dass man, wenn das Salz, welches aus Bromcinchonin mit Salzsäure entsteht, mit dem verglichen wird, welches Chlorcinchonin mit Bromwasserstoffsäure bildet, zwei ganz gleiche, isomorphe und isomerische Salze hat, die jedoch in so fern verschieden sind, dass das erstere mit Kali Chlorkalium und Bromcinchonin und das letztere damit Bromkalium und Chlorcinchonin gibt. Dieses Beispiel von Metamerie ist sehr interessant. Der Ausbruch von theoretischen Betrachtungen, wozu es Laurent veranlasst hat, scheint zu

1) L'Institut, Nr. 669, 358.

zeigen, dass er sich dabei nicht erinnerte, dass dies etwas sei, was a priori vorausgesehen werden konnte, indem wir viele ähnliche Beispiele haben, von denen ich nur das wohlbekannte von essigsaurem Methyloxyd und ameisensaurem Aethyloxyd zu erwähnen brauche. Ich sehe inzwischen ein, dass dieses Verhältniss denen sehr merkwürdig erscheinen muss, welche sich in ihren metaleptischen Phantasien daran gewöhnt haben, die Grundstoffe willkührlich zu placiren, wie es am besten nach der Phantasie passt, und ein oder ein Paar Atome von einem Grundstoffe willkührlich und mit derselben Rolle durch mehrere Atome von zwei anderen Grundstoffen ersetzen zu lassen, u. s. w. Entdeckungen dieser Art dürften ihnen jedoch die Augen öffnen.

Chinoidin.

Ich führte im Jahresberichte 1845, S. 402, an, dass Winkler bei einer Untersuchung des Chinoidins das Resultat erhalten hatte, dass dieses dieselbe Sättigungscapacität, wie Chinin, besitzt und dass es eine amorphe isomerische Modification vom Chinin ist, welche auch amorphe Salze bildet. Diese Angaben hat Liebig [1]) sowohl durch die Analyse des Chinoidins als auch durch die des Platindoppelsalzes davon bestätigt. Er theilt dabei eine historische Uebersicht der Meinungen und der Versuche mit, welche die Natur des Chinoidins betreffen, aber mit Uebergehung gerade der von Winkler, woraus folgt, dass die Entdeckung Liebig angehört. Dies ist eine leichte Art Entdeckungen zu *machen*, welche die Giessensche Schule bei mehr als einer Gelegenheit anzuwenden nicht verschmäht hat. Die Freude bei dieser

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 348.

dieser Art von Entdeckungsehre ist freilich kurz, aber sie kann so leicht erneuert werden.

Paricin. **Winkler**[1]) hat in einer Art Chinarinde von Para (China de Para) ein Pflanzenalkali gefunden, welches sich zum Aricin ganz so verhält, wie Chinoidin zum Chinin. Er hat es *Paricin* genannt, und es scheint in der Rinde mit einem elektronegativen Harze vorzukommen. Man unterwirft die Rinde derselben Behandlung, welche man zum Ausziehen der gewöhnlichen Chinabasen anwendet, wobei das Paricin mit dieser harzartigen Säure verbunden ausgefällt erhalten und von dieser dann leicht dadurch befreit wird, dass man es mit starkem Ammoniak übergiesst und damit einige Tage lang stehen lässt, bis das braune Harz ausgezogen ist, wobei das Paricin zurückbleibt. Es wird darauf in einer Säure aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann mit Ammoniak versetzt, welches das Paricin in Gestalt einer weissen amorphen Masse ausfällt. Nach dem Trocknen wird es beim Reiben stark elektrisch. Es ist wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und bleibt nach dessen Verdunstung harzartig und blassgelb zurück. Die Lösung schmeckt höchst bitter. Es löst sich auch leicht in Aether auf und setzt sich aus diesem wieder amorph ab. Die Salze desselben schmecken bitter und werden in fester Form immer amorph und harzähnlich. Kein einziges davon zeigte Merkmale von Krystallisation. Es bleibt noch übrig, eine Analyse damit auszuführen, um zu entscheiden, ob es ein eigenthümliches Pflanzenalkali, oder nur eine amorphe Modification vom Aricin ist.

Caffein. Ich führte im Jahresberichte 1845, S. 415, an

1) Buchn. Repert. Z. R. XLII, 25 und 231.

dass **Stenhouse** durch die Analyse des Doppelsalzes mit Platinchlorid das Atomgewicht des Caffeins (Theins) bestimmt hat, und dass es vollkommen mit den procentischen Resultaten der Analyse dieses Pflanzenalkali's von **Mulder**, **Liebig**, **Wöhler** und von **Stenhouse** selbst übereinstimmte. Jetzt hat **Payen**[1]) erklärt, dass das Caffein nach seiner Analyse 50,855 Procent Kohlenstoff und nur 14,06 Procent Sauerstoff enthalte, und dass daraus die Formel $C^{16}H^{20}N^{8}O^{5}$ folge, welche also 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als die der angeführten Chemiker. Man muss seiner analytischen Fähigkeit sehr sicher sein, wenn man mit einem Resultat hervortritt, welches so sehr (nämlich mehr als um 1 Procent Kohlenstoff und um 2 Procent Sauerstoff) von so vielen übereinstimmenden Resultaten abweicht, welche wohl bis auf Weiteres als die richtige Zusammensetzung darstellend angenommen werden dürften.

Harmalin.

Fritzsche[2]) hat seine Untersuchungen über das Harmalin (Jahresb. 1846, S. 530) fortgesetzt und hat vor allem diese Basis genauer studirt. Er hat ausserdem in dem Samen von Peganum Harmala zwei Pflanzenalkalien gefunden, von denen das eine Harmalin ist und die andere dieselbe, welche er 1844 als Verwandlungsproduct aus Harmalin bekam, und welche er *Leukoharmin* nannte, welchen Namen er aber jetzt bei der Entdeckung desselben in dem Samen der Pflanze in Harmin verändert hat.

Die Samen der Steppenraute enthalten diese Basen hauptsächlich in der Schale und in der darunter

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 437.

2) Privatim mitgetheilt aus den Abhandl. der Peterb. Acad. d. Wissensch.

liegenden Membran. Der eigentliche Kern enthält sehr wenig oder nichts davon. Man reibt den Samen zu Pulver und zieht dieses mit Wasser aus, welches mit Schwefelsäure oder Essigsäure sauer gemacht worden ist, mit welchen Säuren die Basen sehr leicht lösliche Salze bilden. Aus dieser Lösung können die Basen allerdings durch Kali ausgefällt werden, aber man erhält sie dabei gemengt mit anderen Stoffen, welche die Säuren mit aufgelöst hatten. Fritzsche wendet daher ein anderes, von ihm gefundenes Verfahren an, welches sich auf die Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit dieser Salze in einer Flüssigkeit gründet, welche Kochsalz oder salpetersaures Natron enthält. Die freie Säure in der erhaltenen Lösung wird so genau wie möglich mit kohlensaurem Natron gesättigt, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und darauf wird Kochsalz in kleinen Portionen nach einander hinzugesetzt. Wenn sich dann eine gewisse Menge von dem Kochsalze darin aufgelöst hat, so scheiden sich die Salze der Pflanzenalkalien ab. Wendet man salpetersaures Natron an, so sind die gefällten Salze salpetersaure. Aber salpetersaures Natron eignet sich nicht so gut dazu, wenn die Basen mit Schwefelsäure ausgezogen worden waren, weil die Lösung dann immer einen geringen Ueberschuss an Säure enthalten muss, welche Salpetersäure frei macht, die dann leicht zersetzend auf das Harmalin einwirkt. Aus der von den Salzen abfiltrirten Flüssigkeit fällt Kalihydrat phosphorsaure Erdsalze u. s. w., welche kaum eine Spur von den Pflanzenalkalien enthalten.

Die ausgefällten Salze sind durch einen Farbstoff verunreinigt und bilden daher ein braunes Krystallmehl. Man befreit dieses von der Mutterlauge durch Waschen mit einer so starken Kochsalzlösung, dass diese

nichts davon auflöst, löst es dann in kaltem Wasser auf, welches ein wenig von dem braunen Farbstoff zurücklässt. Die Lösung ist dunkelgelb und wird zur Entfernung eines Restes von dem Farbstoffe mit Thierkohle behandelt, wodurch sie jedoch nicht völlig farblos wird, weil das reine Harmalinchlorammonium selbst eine gelbe Auflösung gibt. Sind die Basen mit Essigsäure in dem Wasser ausgezogen worden, so darf die Lösung beim Behandeln mit Kohle nicht erhitzt werden, weil das essigsaure Harmin durch Wärme zersetzt und Harmin abgeschieden wird.

Aus dieser Lösung scheidet man die Basen durch Ammoniak ab. Die Lösung wird auf + 50° bis + 60° erhitzt und das Ammoniak tropfenweise unter starkem Umrühren hinzugesetzt, bis gerade ein Niederschlag zu entstehen anfängt. Dann wird das Umrühren fortgesetzt, ohne noch mehr Ammoniak hinzuzufügen, wobei sich der Niederschlag sehr rasch vermehrt und das Harmin niederfällt. Hat man im Geringsten zu viel Ammoniak zugesetzt, so bekommt man das Harmalin mitgefällt, was man leicht durch Betrachtung unter einem zusammengesetzten, sehr vergrössernden Mikroscop erkennt. Das Harmin bildet nur nadelförmige Krystalle, die bei einer hinreichenden Vergrösserung leicht von dem eingemengten blättrigen Harmalin unterschieden werden. War die Lösung nicht völlig von dem Farbstoff befreit worden, so ist es etwas schwieriger, sie richtig zu unterscheiden. Erkennt man dann eingemengte Harmalin-Krystalle, so muss der Niederschlag in einigen Tropfen Säure wieder aufgelöst und die Fällung vorsichtiger ausgeführt werden. Gewöhnlich glückt es auf diese Weise, sie genau zu trennen, so dass das Harmalin dann allein durch überschüssiges Ammoniak

ausgefällt werden kann. — Steht kein stark vergrösserndes Microscop zu Gebote, so können sie auf die Weise getrennt werden, dass man die gemengten Basen in Essigsäure oder in Salzsäure auflöst, ein wenig Alkohol zusetzt und dann Ammoniak im Ueberschuss hinzufügt, worauf sich das Harmin in sehr kurzer Zeit in langen, prismatischen Krystallen absetzt, während das Harmalin erst nachher allmälig in der ihm eigenthümlichen Form daraus niederfällt. Die Samen der Steppenraute enthalten ungefähr 3,5 Procent von diesen Basen, wovon das Harmin 1,3 und das Harmalin 2,2 Proc. ausmacht.

Bei der Ausfällung des Harmalins mit kaustischem Ammoniak wird es in Gestalt eines braunen krystallinischen Pulvers erhalten. Dieses wird gewaschen und mit Wasser angerührt, dann Essigsäure in kleinen Portionen nach einander hinzufügt, bis sich der grösste Theil von dem Harmalin aufgelöst hat, wobei durch Sättigung der Säure mit Harmalin der Farbstoff einem guten Theil nach mit dem überschüssigen Harmalin ungelöst zurückbleibt. Die abfiltrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt und durch salpetersaures Natron ausgefällt. Dabei scheidet sich salpetersaures Harmalin ab, welches mit einer nicht starken Lösung von salpetersaurem Natron gewaschen und dann in reinem Wasser aufgelöst wird, worauf man die Lösung in der Wärme mit Thierkohle behandelt, bis sie eine rein schwefelgelbe Farbe angenommen hat, und dann noch warm mit im Ueberschuss hinzugesetztem Kalihydrat fällt. War die Operation richtig ausgeführt worden, so fällt das Harmalin farblos nieder, aber nach dem Abfiltriren fängt es beim Waschen mit lufthaltigem Wasser bald an, einen Stich ins Braune zu bekommen. Wird es durch Kali nicht

farblos abgeschieden, so muss die Operation auf dieselbe Weise noch einmal wiederholt werden. — Wendet man dagegen Ammoniak, anstatt Kali, zur Ausfällung des Harmalins an, so scheidet es sich wohl farblos ab, aber es wird, ohne dass man es aus der Flüssigkeit nimmt, dann sehr bald braungelb, und die Flüssigkeit selbst bekommt einen Stich ins Braune, während sie nach der Fällung mit Kali vollkommen farblos ist. Wird das durch Ammoniak gefällte Harmalin auf ein Filtrum genommen, und nachher mit einer Säure davon abgelöst, so bleibt die Innenseite des Filtrums braun gefärbt. Fällt man eine verdünnte Lösung von einem Harmalinsalz mit kaustischem Ammoniak, indem man dieses langsam zusetzt und dabei fleissig umrührt, damit die Fällung nicht auf ein Mal geschieht, so scheidet es sich in bräunlichen Blättern oder Schuppen ab, die perlmutterglänzend sind und zuweilen linienlang erhalten werden können.

Um das Harmalin in farblosen Krystallen zu erhalten, ist ein grosser Umweg erforderlich. Das farblose Harmalin wird mit ausgekochtem und in einem verschlossenen Gefässe erkalteten Wasser gewaschen, darauf wird das Wasser mit ebenfalls ausgekochtem, kaltem wasserfreien Alkohol weggenommen, und die Masse sogleich in einen Kolben gebracht, welcher eine getroffene Quantität von demselben Alkohol enthält, der Kolben völlig luftdicht verschlossen mit einem Kork, durch welchen ein Glasrohr geht, welches ausserhalb des Korks so gebogen ist, dass es einen absteigenden Schenkel hat, der ein wenig länger ist, als die Quecksilberhöhe in einem Barometer, und welcher unten mit Quecksilber abgesperrt wird. Der Kolben wird im Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols erhitzt, dessen Sieden man dann so lange un-

terhält, bis aus der Oeffnung des Rohrs im Quecksilber keine Luft mehr weggeht, selbst wenn sich das Harmalin auch schon aufgelöst hat. Dann wird die Temperatur des Wasserbades erniedrigt und der Kolben in derselben Stellung erkalten gelassen, wobei das Quecksilber in dem Rohre hinaufsteigt, bis dieses dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht hält. Bei dem langsamen Erkalten schiesst das Harmalin, geschützt gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft, in farblosen Krystallen an.

Die angeschossenen Krystalle von reinem Harmalin bilden Rhombenoctaëder, an denen die stumpfen Spitzen durch Flächen ersetzt sind, häufig von einer solchen Breite, dass der Krystall wie ein Blatt aussieht. Die spitzen Ecken des Grundrhombus sind ebenfalls durch Flächen ersetzt, aber die stumpfen durch eine Kante, entstanden durch die Abstumpfung der von den Pyramidenspitzen hier zusammenkommenden stumpfen Kanten mit einer schmalen Fläche, so dass sich an dem Octaeder keine Ecke ausgebildet findet.

Die Achsen des Rhombenoctaeders sind, nach Nordenskjöld's Messung, unter sich = 1 : 1,804 : 1,405.

Das einmal abgesetzte Harmalin löst sich wenig in Wasser wieder auf, aber bei der Ausfällung desselben aus seinen Salzen bleibt eine bemerkenswerthe Portion aufgelöst. Versetzt man eine kalte Lösung von einem Harmalinsalz bis zur Ausfällung mit Ammoniak oder mit Kalihydrat, und betrachtet den Niederschlag sogleich unter einem stark vergrösserndem Mikroscop, so zeigt es sich aus kleinen ölartigen Tropfen bestehend, welche sich, wenn das Salz rein war, sehr bald in Krystalle verwandeln. War das Salz aber braun gefärbt, so geschieht dieses viel langsa-

ner, und beim Umrühren sammeln sich die Tropfen zu Klumpen an, welche sich an den Rührstab in Gestalt eines harzigen, mehr oder weniger weichen Körpers hängen, welcher langsam krystallinisch erstarrt. Daher muss die Ausfällung des Harmalins immer in der Wärme geschehen, worin die Tropfenform so gut wie augenblicklich in die krystallinische übergeht. Das Harmalin löst sich unbedeutend in kaltem Alkohol auf, so dass man sich desselben zum Abwaschen des Harmalins bedienen kann. Aber in siedendem Alkohol löst es sich reichlich auf, und es schiesst daraus beim Erkalten in grösseren Krystallen an, welche jedoch, wenn dabei nicht die Luft abgehalten wird, wie oben angeführt wurde braun werden. Wird das in feinen Schuppen ausgefällte Harmalin mit weniger Alkohol gekocht, als worin sich dieses auflösen kann, so verwandeln sich die aufgelösten feinen Schuppen in körnige Krystalle. Von Aether wird es wenig aufgelöst und selbst dadurch aus einer gesättigten Lösung in Alkohol krystallinisch niedergeschlagen. Frisch rectificirtes Terpenthinöl oder Citronenöl lösen das Harmalin beim Kochen in geringer Menge auf, und es wird auch in diesen allmälig braun. Waren diese Oele harzhaltig, so färben sie sich sogleich durch das Harmalin, das Therpenthinöl roth und das Citronenöl braun. Rectificirtes Petroleum löst im Sieden ein wenig Harmalin auf, welches daraus beim Erkalten wieder anschiesst, wobei sich weder das Oel noch die Krystalle färben, selbst nicht, wenn man die Krystalle längere Zeit mit dem Oel in Berührung lässt.

Fritzsche hat durch wiederholte Analysen sowohl des Harmalins als auch des Harmalinchlorammo-

niums und des Doppelsalzes mit Platin das Harmalin zusammengesetzt gefunden aus

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	27	73,672
Wasserstoff	28	6,346
Stickstoff	4	12,718
Sauerstoff	2	7,264.



$NH^3 + C^{27}H^{22}N^2O^2 =$ *hml* Ak.

Die *Harmalinsalze* haben im reinen Zustande eine schwefelgelbe Farbe, gleichwie auch ihre Lösung in Wasser.

Harmalinchlorammonium, *hml* Am Cl, wird am besten auf die Weise erhalten, dass man eine Lösung von acetylsaurem Harmalin mit Salzsäure vermischt, durch deren Ueberschuss das Salz in feinen, gelben prismatischen Nadeln niedergeschlagen wird. Ist die Farbe des Salzes nicht rein gelb, so wird es vom Filtrum mit ein wenig Wasser aufgelöst, wobei ein Theil der Farbe auf dem Papiere zurückbleibt, und mit Salzsäure wieder ausgefällt, wobei der Rest des färbenden Körpers in der Säure aufgelöst bleibt. Man lässt das Salz auf Löschpapier abtropfen und dann über Kalk im Exsiccator trocknen. Wird es beim Trocknen von einer Spur von Ammoniakdämpfen berührt, so färbt es sich braun. Es enthält 4 Atome oder 12,30 Proc. Krystallwasser, wovon ein Theil leicht in gelinder Wärme verloren geht, der Rest dann bei + 100°. Das Salz ist viel leichter löslich in warmem Wasser und warmem Alkohol, und es schiesst aus beiden beim Erkalten in feinen, schwefelgelben, prismatischen Nadeln an. Das Harmalin treibt Ammoniak aus einer Lösung von Salmiak im Sieden aus. Hat man braunes Harmalin, so kann man es mit einer Lösung von Salmiak kochen, so lange Ammoniak

weggeht, die Lösung siedend heiss filtriren, und daraus Harmalinchlorammonium beim Erkalten angeschossen erhalten, wobei der grösste Theil von dem Farbstoffe unaufgelöst bleibt.

Harmalinammonium-Platinchlorid, hml Am Cl + Pt Cl^2, fällt beim Vermischen der Lösungen der beiden Salze in hellgelben Flocken nieder, die sich allmälig in mikroscopische Blätter verwandeln, welche nach dem Waschen und Trocknen ein leichtes, gelbes Pulver geben, das 23,127 Proc. Platin enthält.

Harmalinammonium-Quecksilberchlorid schlägt sich beim Vermischen der kalten Lösungen von beiden Salzen in hellen Flocken nieder. Aus warmen Lösungen scheidet es sich beim Erkalten in feinen prismatischen Nadeln ab.

Harmalinbromammonium wird auf dieselbe Weise erhalten, wie das Harmalinchlorammonium, dem es auch im Ansehen, Gestalt und Eigenschaften ähnlich ist.

Harmalinjodammonium fällt nieder, wenn man eine Lösung von acetylsaurem Harmalinammoniumoxyd mit einer Lösung von Jodkalium vermischt, in Gestalt von feinen, citronengelben Krystallen, welche so schwer löslich in Wasser sind, dass sie mit kaltem Wasser ohne grossen Verlust ausgewaschen werden können.

Harmalincyanammonium scheint nicht für sich zu existiren, denn wenn man ein Harmalinsalz in Auflösung mit Cyanwasserstoffsäure oder mit Cyankalium vermischt, so scheidet sich ein eigenthümlicher Körper ab, welcher zwar die Grundstoffe im richtigen Verhältniss enthält, der aber eher einer neu gebildeten Basis gleicht, in welche Cyan eingetreten ist, da er mit Salzsäure ein krystallisirendes Salz

gibt, woraus sich jedoch leicht Cyanwasserstoffsäure abscheidet, mit Zurücklassung von Harmalinchlorammonium. Es soll künftig näher untersucht werden.

Harmalinammonium-Eisencyanür wird erhalten, wenn man eine warme schwache Lösung von Harmalinchlorammonium in eine siedende schwache Lösung von Kaliumeisencyanür tropft, wobei sich ein Theil des Salzes ziegelroth und krystallinisch abscheidet, und der Rest nachher beim Erkalten in etwas grösseren Krystallen. Die erkältete Flüssigkeit enthält kein Harmalin mehr, wenn das Kaliumeisencyanür im Ueberschuss vorhanden war.

Harmalinammonium-Eisencyanid wird auf ähnliche Weise erhalten, indem man Kaliumeisencyanid anwendet. Beim Vermischen der siedenden Flüssigkeiten fällt nichts, sondern das Doppelsalz scheidet sich erst beim Erkalten in feinen, dunklen, grünbraunen Prismen ab. Vermischt man die Lösungen kalt, so scheidet sich das Doppelsalz in ölähnlichen Tropfen ab, die sich allmälig in Krystalle verwandeln. Die erkaltete Mutterlauge enthält kein Harmalin mehr. Diese Doppelsalze werden durch Salzsäure allmälig in Harmalinchlorammonium verwandelt.

Harmalinrhodanammonium schlägt sich nieder, wenn man verdünnte Lösungen von Harmalinchlorammonium und von Rhodankalium vermischt, in Gestalt von feinen, hellgelben Krystallen. Löst man diese in siedendem Wasser, so scheiden sie sich beim Erkalten in feinen, seideglänzenden, platten Nadeln wieder ab, welche nach dem Trocknen eine glänzende, zusammengefilzte Masse bilden.

Schwefelsaures Harmalinammoniumoxyd, $hml\,\mathring{A}m\ddot{S}$, wird durch Sättigen der Säure mit Harmalin

im Ueberschuss gebildet. Es schiesst beim Verdunsten im Exsiccator in gelben strahligen Krystallen an, aber beim Verdunsten in der Wärme bildet es einen durchsichtigen gelben Firniss. Wird die Lösung mit freier Schwefelsäure versetzt und dann verdunstet, so schiesst ein saures Salz in nadelförmigen Krystallen an. Es ist leicht löslich in Wasser.

Schwefligsaures Harmalinammoniumoxyd, hml $\dot{A}m\bar{S}$, trocknet zu einem gelben Firniss ein, ohne Merkmahle von Krystallisation.

Salpetersaures Harmalinammoniumoxyd, hml $\dot{A}m\ddot{\bar{N}}$, ist leicht löslich in Wasser und schiesst daraus in Nadeln an. Aus seiner Lösung wird es sowohl durch freie Salpetersäure als auch durch salpetersaures Alkali, besonders durch salpetersaures Ammoniak, niedergeschlagen. Das Salz muss jedoch nicht lange Zeit mit freier Salpetersäure in Berührung gelassen werden.

Phosphorsaures Harmalinammoniumoxyd, hml $Am^2\bar{\bar{P}}$, wird gebildet, wenn man Harmalin mit verdünnter Phosphorsäure kocht, welche nicht hinreicht, alles aufzulösen. Beim Erkalten schiesst ein Theil des Salzes in nadelförmigen Krystallen an, von dem durch weiteres Verdunsten der Flüssigkeit noch mehr erhalten wird. Freie Phosphorsäure scheidet das Salz aus seiner Lösung ab.

Kohlensaures Harmalinammoniumoxyd. Aus einer Lösung des essigsauren Salzes fällt kohlensaures Kali entweder nichts oder nur Harmalin. Wird aber eine Lösung von dem essigsauren Harmalinsalze mit einer starken Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali vermischt, so bilden sich darin bald nachher Krystallnadeln, welche von zweifach-kohlensaurem

Harmalinammoniumoxyd ausgemacht werden. Dieses Salz hat aber wenig Bestand; nach dem Waschen mit eiskaltem Wasser und Auspressen zwischen oft gewechseltem Papier kann es ohne Zerstörung in der Luft getrocknet werden; setzt man es aber noch feucht der Luft aus, oder lässt man es unter Wasser liegen, so geht die Kohlensäure weg, während Krystalle von Harmalin gebildet werden, welche viel grösser sind, wie die von dem kohlensauren Salze.

Oxalsaures Harmalinammoniumoxyd, ***hml*** $\dot{A}m\ddot{\bar{C}}$, entsteht, wenn man Oxalsäure und Harmalin im Ueberschusse mit Wasser in der Wärme behandelt; aus der heiss filtrirten Lösung schiesst dann das Salz beim Erkalten in Nadeln an. Aus der Lösung dieses Salzes fällt eine Lösung von Oxalsäure ein saures Salz in nadelförmigen Krystallen.

Essigsaures Harmalinammoniumoxyd, ***hml*** $\dot{A}m\bar{A}c$, ist so leicht löslich, dass es erst aus einer bis zur Syrupdicke verdunsteten Lösung auf die Weise anschiesst, dass das Ganze krystallinisch erstarrt. Wird die Lösung in der Wärme verdunstet, so verliert sie leicht Säure unter Abscheidung von Harmalin, welches beim Wiederauflösen des Salzes unaufgelöst zurückbleibt.

Chromsaures Harmalinammoniumoxyd. a) *Neutrales*, ***hml*** $\dot{A}m\,\dddot{C}r$, wird erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von neutralem chromsauren Kali mit der Lösung von einem neutralen Harmalinsalz vermischt. Verdünnte Lösungen oder stärkere warme scheiden Harmalin in Krystallen ab, während saures chromsaures Kali gebildet wird. Zuweilen setzt sich das Harmalin in Gestalt eines Oels ab, welches sich bald nachher in Krystalle verwandelt. Ver-

mischt man eine kalte gesättigte Lösung von neutralem chromsauren Kali mit einer starken Lösung von dem essigsauren Harmalinsalz, so scheidet sich beim Umrühren zuerst ein wenig Harmalin ab, welches abfiltrirt wird, und wenn dann mehr von der concentrirten Lösung des essigsauren Salzes hinzugefügt wird, so fällt nach einer Weile das neutrale chromsaure Harmalinsalz in kleinen hellgelben Krystallen nieder. Setzt man zu einer ziemlich concentrirten Lösung von essigsaurem Harmalinammoniumoxyd Krystalle von neutralem chromsauren Kali, so wird die Lösung um die Krystalle herum trübe, was beim Umrühren wieder verschwindet. Hat die Flüssigkeit dann von dem festen Salze so viel, als sie vermag, aufgelöst, so setzt sich, wenn mehr davon hinzukommt, eine gelbe dickflüssige Masse ab, welche am Glase festhaftet, und welche nach dem Abgiessen der Mutterlauge in wenig Wasser aufgelöst wird, wobei Harmalin ungelöst bleibt, welches abfiltrirt wird. In der Ruhe setzt sich darauf das neutrale chromsaure Harmalinammoniumoxyd aus der Flüssigkeit ab, wiewohl gemengt mit einigen Harmalin-Krystallen. Aber am allerbesten erhält man das Salz, wenn diese filtrirte Lösung zu der vorher abgegossenen Mutterlauge zugegossen wird, welche letztere dann das Lösungsvermögen der Flüssigkeit vermindert, so dass das Salz daraus rein und in platt gedrückten Nadeln anschiesst. Einmal angeschossen ist es so schwer löslich, dass es ausgewaschen werden kann. Fritzsche bemerkt, dass sich sowohl das Harmalin als auch dieses Salz in der öligen Form in einer anderen isomerischen Form zu befinden scheine, wie in der krystallisirten, was sich hier ziemlich deutlich dadurch ausweist, dass das chromsaure Salz in der Gestalt des dicken

Magma's in Wasser leicht löslich ist. Ueberlässt man es sich selbst, so erstarrt es allmälig krystallinisch, und wird dann unlöslich.

Zweifach, *hml* $\dot{A}m\,\overline{\overline{Cr}}^{2}$. Dieses Salz bildet sich aus dem vorhergehenden, wenn ein Ueberschuss an Säure vorhanden ist. Es schlägt sich sogleich nieder, wenn man die Lösung eines Harmalinsalzes mit zweifach-chromsaurem Kali vermischt. Das Absetzen desselben dauert dann noch einige Augenblicke fort, und es bildet sehr kleine, büschelförmige Krystalle von orangerother Farbe. Nach beendigtem Absetzen enthält die Flüssigkeit kaum noch eine Spur von Harmalin. Das Salz ist wasserfrei, so dass hier, gleichwie im zweifach-chromsauren Kali, das hinzugekommene Atom von der Säure wasserfrei ist. Das Salz verträgt $+ 120^{0}$, ohne zersetzt zu werden, darüber hinaus wird es zerstört, Harmin bildend, welches sich sublimirt, während ein dunkelgefärbter, chromhaltiger Rückstand bleibt. Von siedendem wasserhaltigen Alkohol wird es aufgelöst, und schiesst aus dieser Lösung beim Erkalten in feinen Krystallen an.

Harmalinschwefelammonium, *hml* $\acute{A}m$ oder *hml* $\acute{A}m\,\acute{H}$. Wird eine starke und gut mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Ammoniumsulfhydrat mit einer starken Lösung von essigsaurem Harmalinammoniumoxyd vermischt, so scheidet sich diese Verbindung in feinen, prismatischen Krystallen ab, welche sich in einem wohl verschlossenen Gefässe in der Mutterlauge gut erhalten, die sich aber beim Zutritt der Luft leicht zersetzen, wobei sie in Harmalin und in Schwefelwasserstoff, welcher weggeht, übergehen. Werden die Krystalle sogleich abfiltrirt und mit Wasser behandelt, so löst sich ein Theil davon

auf, mit Zurücklassung von Harmalin und mit dem Geruch nach Schwefelwasserstoff. Diese Lösung, wenn sie nicht gar zu verdünnt ist, wenn man sie mit der Mutterlauge vermischt, setzt dieselben Krystalle wieder ab, war sie aber zu verdünnt, so schlägt sich nach einer Weile nur Harmalin nieder. Diese leichte Veränderlichkeit gestattete nicht, durch Analyse zu bestimmen, welche von den oben angeführten Formeln die richtige ist. Die grössere Wahrscheinlichkeit liegt jedoch auf der letzteren.

Fritzsche hat gefunden, dass sich die Zusammensetzung des Harmins von der des Harmalins nur um 4 Atome Wasserstoff weniger unterscheidet. Die Formel für das Harmin ist $NH^5 + C^{24}H^{18}N^2O^2$.

Berberin.

Ich führte im Jahresberichte 1837, S. 288, die Untersuchungen von Buchner und Herberger über den gelben Farbstoff in der Wurzel des Beberitzenstrauchs, das Berberin an, welchen sie als eine schwache Säure beschrieben. Dieser Körper ist aufs Neue von Fleitmann [1]) in Untersuchung gezogen, welcher ihn als ein Pflanzenalkali erkannt hat, ausgezeichnet durch basische Eigenschaften und seine Unveränderlichkeit. Fleitmann hat von Merk bereitetes Berberin angewandt, und als er Buchner's Reinigungsmethode anwenden wollte, durch Fällung mit einer Säure aus der Lösung in Wasser, was auch glückte, fand er zu seiner Ueberraschung, dass der mit Salzsäure ausgefällte Körper viel Chlor enthielt, und dass in dem von Merk erhaltenen Berberin eben so viel Chlor enthalten war, wodurch es ziemlich wahrscheinlich wurde, dass das, was die angeführten Chemiker als eine schwache

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 160.

Säure beschrieben hatten, eigentlich Berberinsalze waren.

Er verwandte dann sein Berberin auf die Weise, dass er es mit verdünnter Schwefelsäure übergoss und damit verdunstete, bis alle Salzsäure ausgetrieben war, worauf er das zurückbleibende schwefelsaure Salz in Salzsäure löste und mit Barytwasser fällte, bis alle Schwefelsäure niedergeschlagen war. Die Flüssigkeit wurde durch den Zusatz von Baryt sogleich dunkelroth. Der Ueberschuss an Baryt wurde mit Kohlensäuregas ausgefällt, die Lösung eine Weile erhitzt, filtrirt und dann im Wasserbade bis fast zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wurde mit ein wenig starkem Alkohol zur Auflösung des Berberins vermischt, wobei kohlensaurer Baryt zurückblieb, welcher sich nicht ausgefällt hatte. Aus der erhaltenen concentrirten Lösung wurde das Berberin mit Aether niedergeschlagen und dieses dann aus Wasser umkrystallisirt.

Er fand es nicht vortheilhaft, das Berberin aus einem aufgelösten Salz durch Kalihydrat niederzuschlagen, und Ammoniak scheidet es nicht vollkommen ab.

Das so erhaltene, gereinigte Berberin bildet feine, gelbe Nadeln. Es enthält viel Krystallwasser und es verliert davon bei + 100° bis zu 19,26 Procent, wobei seine Farbe in rothbraun übergeht. Es schmilzt darauf bei + 120°, ohne an Gewicht zu verlieren, und es erstarrt dann harzähnlich. Durch eine noch höhere Temperatur wird es zersetzt, wobei es gelbe Dämpfe und einen eigenthümlichen festen Körper gibt, welcher sich in dem zugleich übergehenden brenzlichen Oele auflöst. Die zurückbleibende Kohle ist äusserst schwierig zu verbrennen. Das Berberin reagirt nicht auf geröthetes Lackmus alkalisch. Fleit-

mann konnte nicht erkennen, dass es sich mit Alkalien oder Erden vereinigt, und die Verbindungen mit Metalloxyden, welche Buchner und Herberger hervorgebracht haben, wurden eigentlich als schwer lösliche Verbindungen von dem Metallsalz mit Berberin erkannt, in Gestalt von Berberin-Ammoniak.

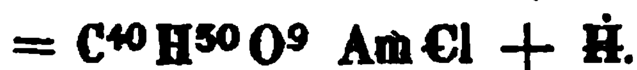
Fleitmann analysirte das bei + 100° getrocknete Berberin und fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,35	42	67,35
Wasserstoff	5,67	40	5,35
Stickstoff	26.98	2	3,78
Sauerstoff		11	23,52

Durch die Analyse des Berberinchlorammoniums, so wie auch durch die Analyse des Berberinammonium-Platinchlorids zeigte es sich, dass das bei + 100° getrocknete Berberin Berberinammoniumoxydhydrat ist $C^{40}H^{30}O^{9} + \dot{N}H^{4}\dot{H}$ oder $C^{40}H^{30}N^{9}\dot{A}m\dot{H}$.

Das Berberinchlorammonium wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	62,81	42	62,75
Wasserstoff	4,98	40	4,98
Stickstoff	3,55	2	3,53
Chlor	9,01	2	8,85
Sauerstoff	19,65	10	19,00


$= C^{40}H^{30}O^{9}\ AmCl + \dot{H}$.

Das Berberinammonium-Platinchlorid wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	44,44	44,35	42	44,83.
Wasserstoff	3,42	3,58	38	3,39
Stickstoff	—	—	2	2,52
Sauerstoff	—	—	9	12,77
Chlor	—	—	6	18,91
Platin	18,11	—	1	17,55

= $C^{42}H^{30}O^{9}$ Am Cl + Pt Cl^{2}, woraus es sich zeigt, dass das Berberinchlorammonium 1 Atom Krystallwasser enthält.

Das aus Wasser krystallisirte Berberin, welches bei + 100° 19,26 Proc. Wasser verliert, ist *bbr* $\dot{A}m\ \dot{H}$ + $10\dot{H}$

Die *Berberinsalze* sind gelb und krystallisiren leicht. Sie verändern sich nicht in der Luft, weder aufgelöst noch in fester Form. Das Berberin hat Neigung saure Salze zu geben, und es bleibt in sauren Salzen, selbst in dem mit Chromsäure unverändert. Die Berberinsalze werden aus ihrer Lösung in Wasser niedergeschlagen, wenn man eine gewisse Quantität freier Säure hinzusetzt. Viele derselben werden mehr oder weniger völlständig aus einer Flüssigkeit niedergeschlagen, welche ein Salz von einer alkalischen Basis enthält. Dadurch glückt es, mehrere Salze auf die Weise hervorzubringen, dass man das Kalisalz der Säure zu einer Lösung von Berberinchlorammonium mischt, wodurch sich das neugebildete Salz niederschlägt, so dass man es dann in reinem Wasser auflösen und daraus krystallisiren kann.

Berberinchlorammonium, *bbr* Am Cl + $6\dot{H}$, wird erhalten, wenn man verdünnte Salzsäure mit Berberin sättigt und verdunstet. Beim Erkalten schiesst es in feinen gelben Nadeln an, welche einen Stich ins Rothe haben. Von den 6 Atomen Wasser, welche das Salz enthält, gehen 5 oder 8,65 Proc. bei + 100° weg, wobei das Salz röther wird, aber das letzte Atom bleibt noch bei + 120° zurück. Das Salz nimmt sein Wasser aus der Luft wieder auf und bekommt dabei eine gelbe Farbe. Die Lösung in Wasser wird durch Salzsäure in feinen Krystallen gefällt.

Berberinammonium-Platinchlorid, *bbr* Am€l + Pt€l², schlägt sich beim Vermischen beider Salze in hellgelben Flocken nieder, die sich mit Wasser auswaschen lassen. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser. Lässt man es lange Zeit feucht liegen, so scheint es eine Veränderung zu erleiden, indem es eine schmutzige Farbe annimmt.

Das Berberin gibt mit fast allen Chlormetallen schwer lösliche Verbindungen, worin es sich in Gestalt von Berberinammoniak mit dem Metallsalze vereinigt. Diese Fällungen sind gelb, wenn ihnen nicht das Metall eine eigenthümliche Farbe gibt.

Schwefelsaures Berberinammoniumoxyd ist noch nicht in Gestalt von neutralem Salze untersucht worden. *Zweifach*, *bbr* $\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, setzt sich aus einer Lösung von Berberinchlorammonium nach einer Weile ab, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure vermischt. Es bildet feine gelbe Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

Salpetersaures Berberinammoniumoxyd, *bbr*$\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Berberinchlorammonium genau mit salpetersaurem Silberoxyd ausfällt und sogleich filtrirt. Nach einer Weile schiesst dann das salpetersaure Salz in Gestalt von feinen hellgelben Nadeln an, welche kein Wasser enthalten. Es ist in Wasser wieder löslich und kann daraus krystallisirt erhalten werden.

Chlorsaures Berberinammoniumoxyd, *bbr*$\dot{A}m\ddot{\ddot{Cl}}$, wird durch doppelte Zersetzung von Berberinchlorammonium und chlorsaurem Kali erhalten, wobei es sich in voluminösen, hellgelben Flocken niederschlägt, welche in salzsäurehaltigem Wasser so unauflöslich sind, dass das Waschwasser ungefärbt durchgeht, so

lange es noch etwas von der Mutterlauge enthält. Es löst sich sowohl in reinem Wasser als auch in Alkohol auf, und schiesst aus dem Alkohol in wasserfreien Krystallen an, deren Farbe einen geringen Stich ins Grüne hat. Das Salz verpufft beim Erhitzen und durch den Schlag.

Zweifach-chromsaures Berberinammoniumoxyd, $bbr\dot{A}m\ddot{C}r + \dot{H}\ddot{C}r$, wird auf ähnliche Weise erhalten, wenn man zweifach-chromsaures Kali anwendet, wobei es in Gestalt einer voluminösen, gelben Masse niederfällt, welche so wenig in Wasser löslich ist, dass sie damit ausgewaschen werden kann. Nach dem Trocknen ist sie ein schweres gelbes Pulver.

Vermischt man eine Lösung von Berberinchlorammonium mit einem höheren Schwefelammonium, so schlägt sich ein braunrother, schwefelhaltiger Körper nieder, der aber mit Säuren kein Schwefelwasserstoff entwickelt. Er löst sich etwas in Wasser mit dunkelrother Farbe und die Lösung gibt mit Bleizucker einen schön rothen Niederschlag, welcher nach Aethylsulfhydrat riecht. Die Lösung in Wasser bekommt durch Salzsäure eine hellere Farbe, und nach einer kurzen Weile setzen sich gelbrothe Krystalle daraus ab, deren Auflösung mit Bleizucker einen rothen Niederschlag gibt. Dieser Körper enthält 16,83 Proc. Schwefel, schmilzt bei $+ 100^{0}$ und wird dabei nicht zersetzt.

Der gelbe Körper, welcher sich aus Berberin bei der trocknen Destillation bildet, wird vorzüglich reichlich bei der Destillation von zweifach-chromsauren Berberin erhalten, und man bekommt ihn daraus krystallisirt. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol mit einer ins Rothe ziehenden Farbe, aber er schillert bei zurückgeworfenem Lichte ins Grüne. Durch Wasser wird er daraus weissgelb

und durch Bleizucker rein gelb niedergeschlagen. Die Lösung in Alkohol reducirt Silber aus salpetersaurem Silberoxyd.

Schloessing [1]) gibt folgende Methode als die beste zur Bereitung von Nicotin an: Man bereitet aus Taback ein Wasserextract, zieht dieses mit Alkohol aus und destillirt diesen von der Lösung wieder ab, bis ein dünnes Extract davon zurückgeblieben ist. Dieses Extract wird mit Kalihydrat vermischt und darauf mit Aether geschüttelt, welcher das Nicotin und einige andere Stoffe aufnimmt. Aus dieser Lösung wird das Nicotin durch pulverisirte Oxalsäure gefällt und das oxalsaure Salz durch Schütteln mit Aether gewaschen, worauf man es mit Kalihydrat zersetzt und das Nicotin aus der Masse mit Aether auszieht. Die Aetherlösung lässt dann beim Destilliren gefärbtes, durch Wasser, Aether und Ammoniak verunreinigtes Nicotin zurück. Man setzt es nun in einem passenden Destillations-Apparate bei + 140° einem Strom von trocknen Wasserstoffgas aus, welches hineingeleitet wird, und nach 12 Stunden hat es die fremden Stoffe daraus weggeführt, worauf man die Temperatur auf + 180° erhöht, wo dann das Nicotin rein und farblos überdestillirt. 2 Pfund guten im Depart. Lot gewachsenen Tabacks gaben 50 bis 60 Grammen reines Nicotin. Nicotin.

Schloessing analysirte das Nicotin und fand die Zusammensetzung eben so, wie Melsens angegeben hat. Seine Analysen gaben:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,77	73,40	10	74,08
Wasserstoff	8,62	8,99	14	8,64
Stickstoff	17,11	17,11	2	17,28

1) Compt. rend. Dec. 21, 1846.

$= C^{10}H^{14}N^2$, was sich um 1 Aequivalent Wasserstoff weniger von dem Resultat unterscheidet, welches Ortigosa und Barral erhielten, nämlich $C^{10}H^{16}N^2$. Aber er weicht von diesen auch darin ab, dass er dies nur für den Ausdruck von einem halben Atom Nicotin hält, welches seiner Ansicht nach aus $C^{20}H^{28}N^4 = NH^3 + C^{20}H^{22}N^2$ bestehe, was also einen ganz anderen Begriff von der Zusammensetzung des Paarlings herbeiführt. Als Grund zu dieser Annahme führt er an, dass das schwefelsaure Salz, welches völlig neutral ist, doppelt so viel Nicotin enthält, wie es nach dem ersteren Atomgewichte enthalten müsste, und dass, wenn man eine gewogene Portion Nicotin zu der Lösung von einem Kalk- oder Barytsalze setzt und Kohlensäuregas hineinleitet, bis sich alles Nicotin aufgelöst hat, eine Quantität von kohlensaurem Kalk oder Baryt niedergeschlagen wird, welche zwei Mal $C^{10}H^{14}N^2$ entspricht.

Diese Angaben verdienen eine Prüfung, um eine richtige Erklärung zu gewinnen, aber sie stehen in ihrem Stimmrechte der Analyse des Platindoppelsalzes nach, welches mit dem vorher angenommenen Atomgewicht ganz übereinstimmt.

Schloessing's Versuche hatten zum Endzweck, den Nicotingehalt in französichem Taback zu prüfen, vergleichsweise mit amerikanischem. Seine Prüfungsmethode auf den Nicotingehalt ist folgende: 10 Grammen Taback werden im Deplacirungs-Apparate mit Aether, worin Ammoniakgas aufgelöst ist, extrahirt. Das Ammoniak wird von dem Aether durch Kochen ausgetrieben, und nach der Verdunstung des Aethers wird das zurückgebliebene Nicotin mit einer titrirten verdünnten Schwefelsäure neutralisirt, nach deren verbrauchter Quantität das Gewicht des Nicotins be-

rechnet wird, dessen Atomgewicht zu 2025 angenommen. Schloessing gibt an, dass er sich von der Zuverlässigkeit dieser Methode überzeugt und gefunden habe: 1) dass alles Nicotin ausgezogen werde, 2) dass beim Kochen der Aetherlösung alles Ammoniak weggehe, ohne dass Nicotin mitfolge, und 3) dass der Taback nichts in Aether Lösliches enthalte, welches, ausser Nicotin, zur Sättigung der Schwefelsäure beitrage. Als Beweiss für die Richtigkeit dieser Methode führt er an, dass von dem Taback aus dem Depart. Lot, welcher nach dieser Methode 7,96 Proc. Nicotin gab, 7,66 Proc. erhalten wurden, wenn das Nicotin ausgezogen und gewogen wurde. Er hält diese Methode auch anwendbar, um andere Pflanzenstoffe auf andere Basen zu prüfen.

Folgende Tabackssorten wurden geprüft und gaben die daneben gesetzten Procente Nicotin:

D. Lot	7,96	Alsace	3,21
D. Lot et Garonne	7,34	Virginia	6,87
D. du Nord	6,58	Kentucky	6,09
D. Ile et Vilaine	6,29	Maryland	2,29
D. Pas de Calais	4,94	Havannah weniger als	2,00

Im trocknen Schnupftaback fand er nur noch 2,04 Proc. Nicotin. Der Schnupftaback enthält nach seinen Versuchen Ammoniumoxydsalz und Nicotin theils im Zustande von Salz und theils frei. In dem Taback scheint ihm das Nicotin in Gestalt von einem Salz enthalten zu sein.

Anilin mit Phosphorsäure.

Nicholson [1]) hat die Verbindungen des Anilins mit den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure untersucht.

1. Mit *cPhosphorsäure.* a) *Neutrales phos-*

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 213.

phorsaures Anilinammoniumoxyd, an $\dot{A}m^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \dot{H}$, wird erhalten, wenn man eine etwas concentrirte ᶜPhosphorsäure mit Anilin im Ueberschuss vermischt, wobei die Masse zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Man presst dann Wasser und einen Ueberschuss an Anilin aus. Das Salz, bis zur Sättigung in siedendem Spiritus aufgelöst, schiesst beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schuppen an, welche durch den Einfluss der Luft einen Stich ins Fleischrothe bekommen. Es verträgt nicht + 100°, ohne Anilin zu verlieren und noch röther zu werden, und schmilzt leicht. b) *Zweifach, an* $\dot{A}m \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \dot{H}$, bildet sich, wenn man das neutrale Salz in verdünnter Phosphorsäure auflöst, worin die Säure eben so viel Baryt, als das Salz schon enthält. Die Lösung wird dann im Wasserbade bis zur Krystallisation verdunstet. Beim Erkalten krystallisirt das Salz nach einigen Stunden in seideglänzenden Nadeln, von denen die übrig gebliebene Mutterlauge mit ein wenig Aether abgewaschen werden kann. Nach dem Trocknen ist es farblos, aber es wird in der Luft leicht rosenroth. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber es ist schwierig in Aether auflöslich. Löst man es in Wasser auf, so setzt die Lösung nach dem Verdunsten das neutrale Salz ab.

2. Mit ᵇ*Phosphorsäure* (Pyrophosphorsäure) vereinigt sich das Anilin ebenfalls, aber es ist schwierig das neutrale Salz frei von dem sauren zu erhalten, welches letztere dagegen bei einem Ueberschuss an Säure leicht gebildet wird. Es krystallisirt in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche in Alkohol und Aether unauflöslich sind. Es enthält 1 Atom Wasser, gleichwie das ᶜphosphorsaure, und wird in der Luft leicht roth, besonders in Auflösung.

3. Mit *aPhosphorsäure* (Metaphosphorsäure) wird das Anilin verbunden erhalten, wenn man pulverisirte verglaste Phosphorsäure mit einer Lösung von Anilin in Alkohol vermischt, wobei das Salz die gewöhnliche gelatinöse Form der aphosphorsauren Salze annimmt. Ein Ueberschuss an Anilin wird mit Aether ausgewaschen. Nach dem Trocknen in der Luft ist es eine weisse amorphe Masse, welche in der Luft klebrig und rosenroth wird. Es besteht aus *an* Åm$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ und ist wasserfrei. Von Wasser wird es leicht aufgelöst, aber in Alkohol und Aether ist es unauflöslich. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn man cphosphorsaures Anilinammoniumoxyd bis zum Schmelzen erhitzt, wiewohl es dann eine rothe Farbe hat. Seine Auflösung geht durch Kochen in zweifach-cphosphorsaures Salz über. Die Lösung davon in Wasser löst aphosphorsaures Silberoxyd auf, aber die Lösung verträgt keine Wärme, sondern sie wird beim Kochen zuerst roth und darauf setzt sie metallisches Silber ab.

Benzanilinamid.

Dem im vorigen Jahresberichte, S. 557, angeführten von Gerhardt entdeckten Oxanilinamid und Formanilinamid hat derselbe[1]) noch einen dritten Körper hinzugefügt, welcher *Benzanilinamid* ist. Dieses wird erhalten, wenn man auf wasserfreies Anilin tropfenweise Benzoëbiacichlorid fallen lässt, wobei man nach jedem Tropfen eine kurze Zeit wartet. Das Gemische erhitzt sich, wird roth und zuletzt erstarrt es zu einer krystallisirten Masse. Diese wird gewaschen, zuerst mit siedendem Wasser, welches Anilinchlorammonium auflöst, darauf mit einer sehr verdünnten kalten Auflösung von kohlensaurem Natron, im Fall

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 412.

sich ein wenig freie Benzoësäure gebildet haben sollte, und darauf in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus ein Theil beim Erkalten und der übrige Theil beim freiwilligen Verdunsten in gefärbten Krystallen anschiesst, die durch Destillation von dem Farbstoff gereinigt werden. Sie schmelzen leicht und gehen in Gestalt eines farblosen Oels über, welches schon im Halse der Retorte krystallinisch erstarrt. Was zuletzt übergeht, muss in einer anderen Vorlage aufgefangen werden, weil es mit einem nicht erstarrenden farblosen Oel gemengt ist. Es schiesst dann aus einer Lösung in Alkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Schuppen an und ist in Wasser unauflöslich. Es besteht aus $C^{26}H^{22}N^{2}O^{2} = An\,Ad + C^{14}H^{10}O^{2}$, d. h. es ist eine Verbindung vom Paarling des Anilins, $C^{12}H^{8}$, mit Benzamid, $NH^{2}C^{14}H^{10}O^{2}$.

Von 1 Atom Benzoëbiacichlorid und 6 Atomen Anilinammoniak entstehen 3 Atome Anilinchlorammonium und 3 Atome Benzanilinamid.

Anilin mit Kieselsuperfluorid.

Laurent und Delbos [1]) geben an, dass wasserfreies Anilin die Eigenschaft besitzt, gasförmiges Kieselsuperfluorid zu absorbiren und dadurch eine feste, im Ansehen gleichartige Masse zu bilden, welche sie als aus 5 Atomen Anilin und 4 Atomen Kieselsuperfluorid zusammengesetzt ansehen, und welche von Anilinfluorammonium ausgemacht wird, gemengt mit einem Anilinamid von Kieselsuperfluorid, was sie jedoch nicht isolirt darstellten oder besonders untersuchen konnten, weil wenn die trockne Masse mit Alkohol von 0,86 specif. Gewicht übergossen wurde, und dieser Anilinfluorammonium auflöste, das Ungelöste dafür 3 Atome Wasser aufnahm, und einen an-

1) Compt. rend. XXII, 697.

deren Körper von amidartiger Zusammensetzung bildete, welcher aus dem Alkohol leicht anschoss und sich unverändert sublimiren liess. Durch Kalihydrat wird er in Fluor, Anilin und Kieselsäure zersetzt.

Anilin mit Chlorcyan.

Laurent[1]) hat angegeben, dass wenn man Anilin und festes Chlorcyan unter Wasser auf einander wirken lässt, sich Anilinchlorammonium bildet, welches von dem Wasser aufgelöst wird, so wie ein krystallisirter Körper, welcher unaufgelöst bleibt. Nach Laurent's Analyse desselben scheint dieser von einer Amid-Verbindung ausgemacht zu werden, deren Bestandtheile sich zu $\mathrm{Cy^3 Cl} + 2\,(\mathrm{NH^2 C^{12} H^8})$ oder zu Cy Cl + 2 (*an* Ad Cy) zusammenpaaren lassen. Wird er in einem Destillations-Gefässe erhitzt, so geht 1 Aequiv. Salzsäure weg, während eine Verbindung zurückbleibt, deren Grundstoffe zu $(\mathrm{NH^2 C^{12} H^6 Cy^2}) + (\mathrm{NH^2 C^{12} H^8 Cy})$ zusammengepaart werden können. Vielleicht enthält das letzte Glied Anilin-Imid, so dass es $\mathrm{NH\,C^{12} H^8 Cy}$ ist.

Behandelt man dagegen die chlorhaltige Verbindung mit Kali, so wird das Chloräquivalent gegen 1 Atom Sauerstoff ausgewechselt, und die entstandene Verbindung kann mit 2 *an* Ad + $\mathrm{Cy^3 O}$ dargestellt werden. Alle diese Symbole haben natürlicherweise keinen anderen Werth, als dass sie mit dem Zahlen-Resultat der Analyse übereinstimmen, wenn anders diese zuverlässig ist. Sie sind nicht die von Laurent.

Anilinaminschwefelsäure.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 420, einer von Gerhardt hervorgebrachten gepaarten Schwefelsäure, welche er *Acide sulfanilique* nannte.

---

1) Comptes rend. XXII, 695.

Diese Säure ist nun von ihm [1]) ausführlicher beschrieben worden.

Bevor ich darüber ein Weiteres anführe, muss ich, um die rationelle Zusammensetzung leichter aufzufassen, den Leser wieder daran erinnern, was im vorigen Jahresberichte über Aminsäuren angeführt wurde.

Wird wasserfreie Schwefelsäure mit wasserfreiem Ammoniakgas gesättigt, so entsteht ein in Wasser lösliches Salz, welches H. Rose unter dem Namen Sulfatammon analysirt und beschrieben hat, und welches nach der Analyse vollkommen mit einer Verbindung von 1 Atom Ammoniak mit 1 Atom Schwefelsäure übereinstimmt. Aber dieses Salz gibt nicht die gewöhnlichen Reactionen der Schwefelsäure, und verhält sich in allen Beziehungen so, wie ein Salz einer gepaarten Schwefelsäure. Nachdem der Begriff von Aminsäuren aufgeklärt worden ist, sehen wir auch ein, dass es sich so verhalten muss. Es enthält nämlich eine mit Sulfamid, $NH^2\ddot{S}$, gepaarte Schwefelsäure, verbunden mit Ammoniumoxyd, welches dasselbe zwar gegen Baryt und Bleioxyd auswechselt wenn man die Salze davon hinzusetzt, aber das neue Barytsalz und Bleisalz ist auflöslich. Diese Säure können wir *Aminschwefelsäure* nennen, und sie besteht im wasserhaltigen Zustande aus $\dot{H}\dddot{S} + NH^2\ddot{S}$, ganz ähnlich anderen Aminsäuren. Das Ammoniumoxydsalz derselben besteht aus $N\dot{H}^4\dddot{S} + NH^2\ddot{S}$. Berechnen wir nun die Anzahl der Atome von den Grundstoffen darin, so finden wir, dass sie ganz dieselbe ist, wie in $2NH^3\dddot{S}$, und daraus sieht man

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 5.

leicht ein, dass das Resultat der Analyse unmöglich die rationelle Zusammensetzung darlegen konnte, was erst nachher durch Analogien einzusehen möglich ward. Das sogenannte wasserfreie kohlensaure Ammoniak ist ebenfalls nicht $NH^5\bar{C}$, sondern $NH^4\ddot{C} + NH^2\dot{C}$.

Die von Gerhardt entdeckte gepaarte Schwefelsäure ist eine Aminschwefelsäure, worin aber das Sulfamid mit demselben Körper, d. h. $C^{12}H^8$ gepaart ist, welche der Paarling im Anilin ist, und sie hat dadurch ein weit höheres Interesse als die metaleptischen Ansichten, nach denen Gerhardt sie darstellt, ihr geben konnten.

Wird schwefelsaures Anilin-Ammoniumoxyd in einer Retorte schwach erhitzt, so gehen aus 2 Atomen Salz 1 Atom Anilin und 1 Atom Wasser weg, und die Anilin-Aminschwefelsäure bleibt zurück. Aber da das Salz nicht schmilzt, so ist es nicht leicht, die Säure auf diese Weise rein und ungefärbt hervorzubringen, wenn man nicht das Gefäss in einem geeigneten Bade in einer für die Verwandlung gerade erforderlichen Temperatur sehr lange Zeit erhält. Die zurückgebliebene Säure ist $\dot{H}\ddot{S} + an\dot{A}d\bar{S}$, was nach einfachen Atomen $= C^{12}H^{14}N^2S^2O^6$ ist.

Man erhält die Säure weit besser, wenn Oxanilinamid oder Formanilinamid mit concentrirter Schwefelsäure so lange gelinde erhitzt wird, als dabei noch eine Gasentwickelung stattfindet. Man braucht nicht mehr Schwefelsäure anzuwenden, als dass das Gemisch einen Brei bildet, den man auf einer Sandkapelle einer mässigen Hitze aussetzt. Nach beendigter Gasentwickelung lässt man die Masse unter einer Glocke erkalten, in welche man auch ein offenes Ge-

fäss mit Wasser daneben gestellt hat, um dadurch allmälig und ohne Erwärmung die Säure mit Wasser zu verdünnen. Die Masse verwandelt sich dabei in einen Brei von Krystallen, von denen man dann die flüssige Schwefelsäure abtropfen lässt. Die Krystalle werden darauf mit kaltem Wasser gewaschen. Löst man sie nun in siedendem Wasser auf, so schiessen sie daraus beim Erkalten in grossen, glänzenden, rhombischen Blättern wieder an. Diese Säure hat einen scharf sauren Geschmack, aber sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

Sie ist eine sehr starke Säure, gibt neutrale in Wasser lösliche Salze, woraus stärkere Säuren die Anilin-Aminschwefelsäure in kleinen Krystallen abscheiden. Werden diese Salze stark erhitzt, so entzünden sie sich und verbrennen mit Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Von diesen Salzen sind nur erst wenige untersucht worden. Ihre Zusammensetzungsformel ist $= \dot{R}\bar{\dddot{S}} + $ *an* Ad$\bar{\dddot{S}}$.

Das *Natronsalz* schiesst in ziemlich grossen, achtseitigen Tafeln an, welche 1 Atom Krystallwasser enthalten. Gerhardt gibt an, dieses Salz einmal in Prismen mit 12 Atomen Wasser erhalten zu haben.

Das *Ammoniumoxydsalz* schiesst ebenfalls in dünnen, glänzenden Tafeln an, die aber kein Krystallwasser enthalten und sich leicht in Wasser auflösen.

Das *Barytsalz* schiesst in rechtwinkligen Prismen an.

Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt in kurzen, harten, glänzenden Prismen, welche eine so dunkelgrüne Farbe haben, dass sie schwarz aussehen. Sie enthalten 4 Atome Krystallwasser, welche bei $+ 100^{\circ}$ weggehen. Das wasserfreie Salz ist gelb. Die Lösung

des Salzes in Wasser ist hellgrün. Wird diese Lösung siedend verdunstet, so scheidet sich das Salz gelb und wasserfrei daraus ab.

Das *Silberoxydsalz* schiesst in glänzenden Schuppen an, aber es wird leicht zerstört, wobei sich Silber reducirt.

Hofmann[1]) hat versucht, die Dämpfe von wasserhaltiger Cyansäure in Anilin zu leiten; er erhielt dadurch eine krystallisirte Verbindung, welche sich auch aus einem Gemische von schwefelsaurem Anilinammoniumoxyd mit cyansaurem Kali absetzt. Ihre Zusammensetzung kann durch die Formel $an\,\mathring{A}m\,\dot{C}y + \dot{H}$ ausgedrückt werden. Aber sie enthält nicht mehr Anilin oder Cyansäure, das erstere wird nicht mehr durch Alkalien und die letztere, so wie auch kein Verwandlungsproduct davon, nicht mehr durch Säuren abgeschieden. Hofmann nennt sie *Anilinharnstoff*, und er betrachtet sie als Urenoxyd-Ammoniak, worin das Ammoniak durch Anilin ersetzt sei. Die Zusammensetzung ist in der That eine solche, dass wenn man den Paarling des Anilins, $C^{12}H^{8}$, zu den Bestandtheilen des Urenoxyd-Ammoniaks legt, die Grundstoffe in demselben Verhältnisse erhalten werden, wie in der vorhin angeführten Formel. Schwerlich lässt es sich jedoch annehmen, dass sich ein schon gepaartes Ammoniak mit noch einem Paarling vereinigen sollte, sondern entweder ist dieser Körper keine Basis mehr, oder es hat sich ein Paarling von anderer Zusammensetzung, als in dem Urenoxyd-Ammoniak, gebildet. Es ist zu bedauern, dass über das Verhalten des neuen Körpers zu

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 265.

Salpetersäure und Oxalsäure keine Versuche angestellt wurden.

Er fand ferner, dass Anilin und Kohlensulfid Schwefelwasserstoff entwickeln, und sich in einen schuppig angeschossenen Körper verwandeln, welcher aus $C^{15}H^{12}N^2S$ besteht. Derselbe Körper wird auch bei der trocknen Destillation von Rhodananilinammonium gebildet. Er ist weder basisch noch sauer. Behandelt man ihn mit Kali in Alkohol, so verwandelt er sich dadurch langsam, der Schwefel wird gegen Sauerstoff aus dem Kali ausgewechselt, Schwefelkalium löst sich in der Flüssigkeit auf, und aus der Lösung werden schöne nadelförmige Krystalle erhalten, welche aus $C^{15}H^{12}N^2O$ bestehen. Die erstere Verbindung scheint $NH^2\acute{C} + C^{12}H^8$ und die letztere $NH^2\dot{C} + C^{12}H^8$ zu sein.

Picolin. Im Steinkohlentheer hat Anderson [1]) eine neue Basis entdeckt, welche er *Picolin* genannt hat, von Pix, Theer, und Oleum, Oel. Wenn der Steinkohlentheer in der Absicht destillirt worden ist, um für technische Zwecke ein in der Luft unveränderliches Product zu gewinnen, so wird das Destillat mit Schwefelsäure vermischt und damit umgeschüttelt, um Naphtalin und basische Oele mit der Schwefelsäure zu vereinigen und andere Bestandtheile zu zerstören. Dabei scheidet sich dann das reine Oel von dem durch die Schwefelsäure hervorgebrachten Magma ab. Dieses letztere ist nun das Material für die Bearbeitung, um Picolin daraus zu erhalten. Es wird mit Wasser vermischt, filtrirt und mit der nicht gereinigten Ammoniakflüssigkeit gesättigt, welche ausser dem Steinkohlentheer in den Kohlengas-Fabriken gewonnen

---

1) Edinb. new Phil. Journ. XLI, 146 und 291.

wird. Bei dieser Sättigung scheidet sich kein Oel ab, aber wenn die Flüssigkeit destillirt wird, so gehen die ölähnlichen Basen mit den ersten Portionen Wasser über, und sammeln sich als eine besondere Schicht auf dem Boden an. Wird diese Schicht von Neuem mit einer kleinen Portion Wasser destillirt, so geht zuerst Wasser über mit sehr wenig Oel, darauf folgt nur Oel, welches sich aber grösstentheils in dem Wasser auflöst. Darauf sammelt sich ein Theil des Destillats auf dem Wasser in der Vorlage schwimmend an. Die Destillation wird nicht bis zu Ende fortgesetzt, weil das zuletzt Uebergehende ein neutrales Oel ist. Das Destillat wird mit Schwefelsäure gesättigt, so dass es stark sauer ist. Der Geruch wird dadurch verändert, aber nicht vernichtet. Die saure Flüssigkeit wird destillirt, wobei Runge's Pyrrhol übergeht, während die übrigen Basen von der Schwefelsäure zurückgehalten werden.

Ist dieses übergegangen, so wird der Rückstand in der Retorte mit Kalihydrat übersättigt, die Vorlage gewechselt und die Destillation fortgesetzt, wobei dann die basischen Oele dem Wasser folgen, theils aufgelöst darin und theils abgesetzt und darauf schwimmend. In dieser destillirten Flüssigkeit werden nun einige Stücke von geschmolzenem Kalihydrat aufgelöst, wodurch die ölähnlichen Basen abgeschieden werden, weil sie in Wasser unauflöslich sind, welches eine gewisse Portion Kalihydrat aufgelöst enthält. Die abgeschiedenen ölähnlichen Basen, welche Wasser aufgelöst enthalten, werden abgenommen und über Stücke von geschmolzenem Kalihydrat gestellt, um sie von diesem Wasser zu befreien, worauf man sie für sich rectificirt. Bei dieser Destillation geht zuerst Picolin allein über, darauf folgt ein Gemenge

von Anilin und Picolin, und zuletzt Leukolin. Um zu erfahren, ob Anilin anfängt überzugehen, lässt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen aus der Mündung der Retorte in ein Gemisch von unterchlorigsaurem Kalk und Wasser fallen. So lange sich dann darin keine blaue Färbung zeigt, geht nur Picolin über, aber so bald eine Bläuung bemerkt wird, folgt Anilin mit und die Vorlage muss gewechselt werden.

Das Destillat wird noch einmal über geschmolzenes Kalihydrat gestellt, um getrocknet zu werden. Darauf wird es destillirt, so lange sich der Siedepunkt bei + 133°,33 erhält. Das Uebergegangene ist nun Picolin.

Das Picolin ist eine leicht flüssige, farblose Flüssigkeit, hat einen starken durchdringenden, in seiner Art gewürzhaften Geruch, der aber, wenn er schwach wird, etwas ranziges hat und hartnäckig an Händen und Kleidern haftet. Es schmeckt scharf, brennend und, wenn es verdünnter ist, sehr bitter. Es bleibt bei — 20° leichtflüssig und hat einen unveränderlichen Siedepunkt von + 133°,33. Es verändert sich nicht in der Luft, so dass man eine geringere Portion davon in einer grossen Flasche, welche häufig geöffnet wird, aufbewahren kann, ohne dass sie sich im Geringsten färbt. Das specif. Gewicht ist = 0,955 bei + 10°. Es lässt sich mit Wasser nach allen Verhältnissen vermischen und bildet damit eine farblose Lösung. Aber es ist nicht in Wasser löslich, welches Kali oder Salze von einem fixen Alkali enthält, so dass es durch diese aus dem Wasser abgeschieden werden kann. Es löst sich in den Alkoholarten, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen, macht ein geröthetes Lackmuspapier wieder blau und zeigt keine Reaction auf den Saft von rothem Kohl. Bringt

man einen mit Salzsäure befeuchteten Stöpsel in die Nähe, so raucht es sehr stark. Albumin wird nicht dadurch coagulirt.

Es besteht nach Anderson's Analyse aus:

	Atome	Procente
Kohlenstoff	12	77,453
Wasserstoff	14	7,506
Stickstoff	2	15,041

Atomgewicht = 1163,86. $NH^5 + C^{12}H^8$. Diese Zahlen stimmen vollkommen mit denen des Anilins überein, mit dem es also isomerisch ist, aber es unterscheidet sich davon durch sehr bestimmte Charactere. Das specif. Gewicht des Anilins ist höher als das des Wassers, aber das des Picolins ist niedriger. Der Siedepunkt des Anilins ist ungefähr um 50 Grade höher, wie der des Picolins. Anilin ist schwer löslich in kaltem Wasser, das Picolin löst sich nach allen Verhältnissen darin auf. Das Anilin coagulirt Eiweiss, Picolin dagegen nicht. Endlich bringt Picolin nicht die specifischen Farben-Veränderungen, welche das Anilin auszeichnen, mit unterchlorigsauren Salzen, oder mit Salzsäure auf einem Span von Tannenholz, oder mit Chromsäure hervor. Da, wie wir weiter unten erfahren werden, die Schwefelsäure, wenn man z. B. Terpenthinöl auflöst, die Eigenschaften und den Siedepunkt dieses Oels verändert, ohne auf die Zusammensetzung einzuwirken, so kann die Frage aufgeworfen werden: ob nicht durch die Behandlung des zuerst destillirten Steinkohlenöls mit concentrirter Schwefelsäure eine ähnliche Veränderung mit dem Paarling des Anilins vor sich gehe und durch diese Behandlung also ein guter Theil des Anilins in Picolin umgesetzt werde?

Picolinsalze. Das Picolin bildet Salze mit Säu-

ren, welche einen sehr bitteren Geschmack haben und welche im Allgemeinen krystallisiren, aber weniger leicht wie die Salze von Anilin. Einige darunter sind selbst zerfliesslich. Sie erhalten sich in der Luft besser, wie die Anilinsalze, und wenn sie sich verändern, so werden sie nicht roth, sondern braun.

Picolinchlorammonium, *pic* Am €l, ist äusserst leicht löslich und eine sehr concentrirte Lösung davon erstarrt zu einer Masse von prismatischen Krystallen. Es lässt sich zu prismatischen Krystallen sublimiren, welche in der Luft zerfliessen.

Das ***Doppelsalz mit Platinchlorid***, *pic* Am €l + Pt €l², schlägt sich nieder, wenn die Lösungen concentrirt vermischt werden, aber aus verdünnteren schiesst es allmälig an. Um einen Ueberschuss an Picolin zu vermeiden, löst man es in einer warmen sauren Lösung von Platinchlorid auf, woraus es beim Erkalten in gelben Nadeln anschiesst, welche selbst aus geringeren Quantitäten von Lösung zolllang erhalten werden können. Es löst sich in 4 Theilen siedendem Wasser und etwas auch in Alkohol auf. Es enthält 32,959 Procent Platin.

Quecksilberchlorid-Picolinammoniak, Hg €l + *pic* Ak, schlägt sich nieder, wenn man eine starke Lösung des Chlorids mit Picolin vermischt, in Gestalt einer käsigen Masse; aber aus einer verdünnten Lösung setzt es sich allmälig in sternförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln ab. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber mehr in warmem. Siedender Alkohol löst ziemlich viel auf und das Salz setzt sich daraus, je nach dem ungleich langsamen Erkalten, in Prismen oder in federähnlichen Krystallen ab. Durch Kochen mit Wasser entwickelt sich daraus Picolin, wobei ein weisses Pulver abgeschieden wird. Das

trockne Salz verliert beim Erhitzen ebenfalls Picolin.

Picolinammonium-Quecksilberchlorid, $pic\,AmCl + HgCl$, bildet sich aus dem vorhergehenden Salze, wenn man es mit Salzsäure sättigt, ist aber nicht weiter untersucht worden.

Schwefelsaures Picolinammoniumoxyd, $pic\,\dot{A}m\ddot{S}$, ist ein zerfliessliches Salz, welches jedoch krystallisirt erhalten werden kann, wenn man während der Concentrirung verhindert, dass es nicht sauer werden kann, dadurch, dass man von Zeit zu Zeit ein wenig Picolin hinzufügt. Wenn die Flüssigkeit so dick wie ein Oel ist, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse von tafelförmigen Krystallen. Es zerfliesst in der Luft und fängt bald an einen Stich ins Braune zu bekommen. In Alkohol ist es auflöslich, aber es schiesst nicht aus einer in der Wärme gesättigten Lösung an. In Aether ist es unauflöslich. Durch Verdunsten und Eintrocknen verwandelt es sich in zweifachsaures Salz $= pic\,\dot{A}m\ddot{S}^2 + 2\dot{H}$, worin der Wassergehalt 9,42 Procent beträgt.

Salpetersaures Picolinammoniumoxyd, $pic\,\dot{A}m\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, bildet nach dem Eintrocknen eine weisse, krystallinische Masse, welche sublimirt werden kann.

Oxalsaures Picolinammoniumoxyd, $pic\,\dot{A}m\dddot{C}$, wird erhalten, wenn man Oxalsäure mit Picolin übersättigt und die Flüssigkeit im Exsiccator über ungelöschtem Kalk verdunstet. Es schiesst aus einer sehr concentrirten Flüssigkeit in kurzen, sternförmig zusammen gewachsenen Prismen an, und die Mutterlauge erstarrt zuletzt zu einer krystallinischen Masse. Es ist sehr leicht auflöslich, sowohl in Wasser als auch in wasserfreiem Alkohol. Bei + 100° gibt es

reichlich Picolin ab, und zerfliesst zu einem dicken Liquidum, welches allmälig nadelförmige Krystalle absetzt.

Das Picolin absorbirt Chlorgas und setzt zuerst farblose Krystalle ab, welche Picolinchlorammonium zu sein scheinen, aber die Masse wird dann bald dick und braun, worauf sie zu einer harzähnlichen Substanz erstarrt. Setzt man sie unter Wasser noch einer weiteren Einwirkung von Chlor aus, und wird das Liquidum dann destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen ein krystallisirter Körper über, und, nachdem das Wasser überdestillirt ist, erhält man noch ein Sublimat. Diese Producte wurden nicht untersucht.

Wird Picolin mit gesättigtem Bromwasser im Ueberschuss vermischt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher eine röthliche Farbe hat, und welcher sich nach einigen Stunden zu einem röthlichen Oele ansammelt. Dieser Körper hat keine basischen Eigenschaften, ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und in Aether.

Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht löst Picolin ohne alle Farbe auf, und wird die Lösung erwärmt, so entwickelt sich daraus Stickoxydgas oder salpetrige Säure, aber sehr schwierig. Wird die Flüssigkeit nach einer längeren Einwirkung in der Wärme bis auf einen geringeren Rückstand verdunstet, so schiessen daraus grosse rhombische Blätter an, welche ein Picolinsalz sind, deren Säure aber unbekannt ist. Kali entwickelt daraus Picolin, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt, aber sie setzt beim Verdunsten kein pikrinsalpetersaures Kali ab.

Thialdin. Liebig und Wöhler[1]) haben eine neue schwe-

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LXI, 1.

felhaltige Basis entdeckt, welche sie *Thialdin* nennen, zusammengezogen aus *θεῖον*, Schwefel, und Aldehyd, dem Körper, woraus sie gebildet wird.

Das Thialdin wird auf folgende Weise bereitet: Aldehydammoniak, welches von dem Aether und Alkohol, die bei der Bereitung angewandt werden, wohl befreit worden ist, wird in seiner 12 bis 16fachen Gewichtsmenge Wasser aufgelöst und die Lösung mit kaustischem Ammoniak vermischt, so dass von diesem 10 bis 15 Tropfen auf jede Unze der Lösung kommen. Dann wird ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, welches davon absorbirt wird. Nach einer gewissen Zeit, z. B. nach ½ Stunde und darüber, fängt die Flüssigkeit an sich weiss zu trüben und Krystalle abzusetzen, welche denen von Campher nicht unähnlich sind, und diese sind das Thialdin. Nach 4 bis 5 Stunden hat ihre Bildung aufgehört und die Flüssigkeit ist dann klar. Man unterbricht die Operation und nimmt die Krystalle auf ein Filtrum, worauf sie durch Auswaschen mit Wasser von aus der Lösung anhängendem Schwefelammonium befreit und dann zwischen Papier ausgepresst werden, da dieser Körper so flüchtig ist, dass sie nicht ohne grossen Verlust in der Wärme getrocknet werden können.

Um sie regelmässig angeschossen zu erhalten, löst man sie in Aether auf, vermischt die Lösung mit ½ ihres Volums Alkohol, um das Verdunsten der Lösung weniger rasch zu machen, und lässt sie in einem etwas hohen, lose bedeckten Gefässe bei gewöhnlicher Lufttemperatur freiwillig verdunsten. Das Thialdin schiesst dann in sehr grossen, farblosen, regelmässig ausgebildeten, rhombischen Tafeln an.

Wenn die Verdunstung dann so weit vorgeschritten ist, dass die noch übrige Flüssigkeit gerade die Krystalle bedeckt, so wird sie abgegossen und die Krystalle zwischen mehrfach zusammengelegtes Löschpapier gelegt, um sie dadurch von Aether und Alkohol zu befreien.

Die abgegossene Flüssigkeit gibt noch mehr Krystalle, die aber noch etwas gelblich sind, und zuletzt bleibt eine Mutterlauge übrig, welche Schwefelammonium enthält.

Bei der Bereitung des Thialdins erhält man zuweilen, statt der Krystalle, ein farbloses, schweres stinkendes Oel. Die Umstände, unter welchen dieses stattfindet, sind nicht ausgemittelt worden. Man giesst dann so genau wie möglich die Flüssigkeit von dem Oel ab und vermischt dieses mit seinem halben Volum Aether, worin es sich sogleich auflöst. Diese Lösung wird in einer Flasche mit concentrirter Salzsäure vermischt, die Flasche verschlossen und gut durchgeschüttelt, wobei sie zu einem Brei von kleinen Krystallen erstarrt, welche Thialdinchlorammonium sind. Man legt den Brei auf ein Filtrum und wäscht das Salz mit Aether ab, um einen abgeschiedenen ölähnlichen Körper zu entfernen. Um daraus Thialdin zu erhalten, wird das Salz in einem passenden Gefäss mit starkem kaustischen Ammoniak befeuchtet, wodurch es sich zersetzt; das Thialdin wird frei und aus der Masse mit lauwarmem Aether aufgelöst, worauf man es aus diesem mit den schon angeführten Vorsichtsmaasregeln erhalten kann.

Das Thialdin bildet glänzende, farblose Krystalle, deren Form der von natürlichen Gypskrystallen ähnlich ist, und welche das Licht stark brechen. Es

hat einen eigenthümlichen, aromatischen, später unangenehm werdenden Geruch. Ueber den Geschmack ist nichts angeführt worden. Es schmilzt leicht und hat seinen Erstarrungspunkt bei + 42°, dabei eine krystallisirte Masse bildend. Es ist flüchtig und verdunstet in der Luft allmälig ohne Rückstand. Ein Krystall, welcher in der Nähe einer schlecht schliessenden Salzsäureflasche liegt, umgibt sich bald mit einem Ueberzug von feinen Krystallen, welche Thialdinchlorammonium sind. Es kann mit Wasser überdestillirt werden, aber für sich lässt es sich nicht unverändert destilliren. Ein Theil davon geht in Gestalt eines Oels über, welches erst nach längerer Zeit erstarrt. In der Retorte bleibt eine syrupdicke, braune, schwefelhaltigere Masse zurück. Diese beiden Producte sind nicht untersucht worden. Das Thialdin ist wenig in Wasser löslich; leicht löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether. Pulverförmiges Thialdin condensirt, wenn man es unter einer Glocke neben ein Gefäss mit Aether stellt, das Aethergas, so dass es eine Lösung bildet. Diese Lösungen zeigen keine alkalische Reaction.

Das Thialdin besteht nach den Analysen aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	12	44,151
Wasserstoff	26	7,946
Stickstoff	2	8,574
Schwefel	4	39,329.

Atomgewicht = 2041,74. $NH^3 + 2\ C^6 H^{10} S^2$ = *tld* Ak. Aus 3 Atomen Aldehydammoniak und 6 Atomen Schwefelwasserstoff werden 1 Atom Thialdin, 2 Atome Schwefelammonium und 6 Atome Wasser gebildet, ohne dass sich freier Schwefel abscheidet.

Diese Basis stellt das merkwürdige Beispiel von

Ammoniak dar, gepaart mit einem Sulfuretum; dieses Sulfuretum findet sich in dem Knoblauchöl; es ist das Bisulfuretum vom Allyl. Dies ist merkwürdig auch aus dem Grunde, weil wir eine andere analoge Basis haben, das Thiosinamin, welches von mit Rhodanallyl gepaartem Ammoniak ausgemacht wird. Diese Ansicht ist Liebig und Wöhler entgangen, welche anstatt dessen die Vermuthung aussprachen, dass Schwefelammonium das eigentliche Alkalische in dem Thialdin sein könne.

Das Thialdin gibt lösliche und krystallisirende Salze mit Säuren. Ueber den Geschmack derselben ist nichts angegeben worden. Sie lösen sich auch in Alkohol, mehr in der Wärme als in der Kälte, aber sie sind in Aether unauflöslich. Nur zwei davon sind untersucht worden.

Thialdinchlorammonium, *tld*AmCl, wird leicht durch unmittelbare Vereinigung der Base mit verdünnter Salzsäure erhalten. Wendet man dazu ein Thialdin an, welches nicht aus Aether angeschossen ist, so erhält man eine trübe und übel riechende Lösung, woraus jedoch der riechende Körper durch Schütteln mit Aether ausgezogen, und die Lösung klar wird. Nach dem Verdunsten schiesst das Salz in grossen, farblosen, glänzenden, durchsichtigen Prismen an, welche zuweilen zolllang auswachsen. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, etwas weniger in kaltem Alkohol, und in beiden löst es sich in grösserer Menge in der Wärme auf, worauf es beim Erkalten aus beiden wieder anschiesst. Beim Erhitzen in einem Destillationsgefässe wird es zersetzt, ohne zu schmelzen; dabei sublimirt sich Chlorammonium, und der Paarling bringt einen gasförmigen, stinkenden Körper hervor, welcher sich entzünden lässt und

mit einer leuchtenden, rusenden Flamme verbrennt. Dieser ist nicht weiter untersucht worden. Auch das Doppelsalz mit Platinchlorid ist nicht hervorgebracht worden.

Salpetersaures Thialdinammoniumoxyd, $\mathit{tld}\dot{A}m\overset{\because\because}{\bar{N}}$, wird durch Auflösen der Base in der verdünnten Säure erhalten, oder durch Schütteln der Lösung derselben in Aether mit mässig starker Salpetersäure, wobei die Masse zu einem Brei von Krystallen erstarrt, welche mit Aether ausgewaschen werden. Nach dem Auflösen in Wasser und Verdunsten schiesst es beim Erkalten in feinen weissen Nadeln an. Es ist etwas leichter löslich, als das vorhergehende Salz, und gleichwie dieses aus Alkohol krystallisirbar. Es enthält kein Krystallwasser. Beim Erhitzen schmilzt es und wird dann zersetzt.

Lässt man Thialdin in einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat liegen, so nimmt es eine Portion von diesem auf und wird öläknlich, ungefähr ähnlich dem, welches zuweilen bei der Bereitung erhalten wird. Dieser öläknliche Körper scheint eine Verbindung von Thialdin mit Schwefelammonium zu sein, und er wird davon auf ähnliche Weise, wie bei diesem Oel angeführt worden ist, befreit.

Das Thialdin scheint, so weit man aus den darüber angestellten Versuchen schliessen kann, sich mit Quecksilberchlorid, salpetersaurem Silberoxyd und Platinchlorid zu vereinigen, aber diese Verbindungen, welche sich niederschlagen, haben keinen langen Bestand, indem sich der Schwefelgehalt des Paarlings mit dem Metall vereinigt.

Verwandlungen des Thialdins. Wird Thialdin oder die Salze desselben mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, so bildet

sich Schwefelsilber unter Entwickelung eines gasförmigen Körpers, welcher den Geruch und die Eigenschaften überhaupt von Aldehyd hat, welches bekanntlich über + 22⁰ gasförmig ist.

Wird das Thialdin mit einer Lösung von Quecksilbercyanid behandelt, so entsteht ein weisser Niederschlag, wahrscheinlich eine Verbindung von dem Salze mit Thialdinammoniak. Kocht man das Gemische in einer Retorte, so bildet sich schwarzes Schwefelquecksilber, und über der Flüssigkeit in der Retorte, so wie auch im Halse derselben, setzen sich feine Krystallnadeln ab, welche sehr flüchtig sind, sich nicht in Wasser auflösen, aber von Alkohol und von Aether aufgenommen werden. Sie scheinen ein Thialdin zu sein, worin der Schwefelgehalt gegen Cyan ausgewechselt ist (d. h. Cyanallyl enthaltend), aber sie sind nicht weiter untersucht worden.

Das Verhalten des Thialdins zu Quecksilberoxyd oder Bleioxyd, um den Schwefel gegen Sauerstoff auszuwechseln, scheint nicht untersucht worden zu sein, gleichwie auch nicht das Verhalten zu Chlorblei oder Chlorquecksilber, um den Schwefel gegen Chlor auszuwechseln.

Bei der trocknen Destillation mit Kalihydrat gibt das Thialdin Leukolin, welches überdestillirt, während Schwefelkalium in der Retorte zurückbleibt.

Selenaldin. Eine ähnliche Base, worin Selen die Stelle des Schwefels vertritt, ist ebenfalls von Liebig und Wöhler entdeckt und zugleich mit der vorhergehenden beschrieben worden. Sie wird auf die Weise bereitet, dass man Seleneisen, FeSe, in einen Gasentwickelungs-Apparat legt, Wasser darauf giesst, und einen Strom von Wasserstoffgas durch den Apparat leitet, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben

worden ist. Dann setzt man Schwefelsäure hinzu und leitet das sich dadurch entwickelnde Selenwasserstoffgas in eine mässig starke Lösung von Aldehydammoniak in einem so eingerichteten Apparate, dass das durchgehende Gas nicht in die Luft ausströmt, sondern dass es über Kalihydrat streicht, welches das giftige Selenwasserstoffgas absorbirt. In der Lösung tritt dann nach einer Weile eine Trübung ein, und bald darauf setzt sich das Selenaldin in Krystallen ab. Sobald die Bildung derselben aufgehört hat, leitet man von Neuem Wasserstoffgas durch den Apparat, bis alles Selenwasserstoffgas dadurch verdrängt worden ist. Hat dieses stattgefunden, so wird die Gasentwickelungsflasche und das Rohr mit dem Kalihydrat abgebunden, und durch die Flasche mit dem Selenaldin gekochtes und wieder erkaltetes Wasser geleitet, bis alles Selenammonium weggeführt worden ist, welches sonst, sobald es von der Luft getroffen wird, sich roth trübt und Selen absetzt. Nachdem das Selenaldin auf diese Weise gewaschen worden ist, legt man es auf ein Filtrum, presst es nach dem Abtropfen aus und trocknet es im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Das Selenaldin, so wie es sich aus der Flüssigkeit absetzt, bildet kleine farblose Krystalle, welche wahrscheinlich mit dem Thialdin isomorph sind. In der Luft wird es sogleich gelb. Es hat einen schwachen unangenehmen Geruch. In Wasser ist es etwas auflöslich, und es muss daher nicht zu lange gewaschen werden. Die Lösung trübt sich an der Luft und setzt einen orangegelben Körper ab. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und es wird auch in diesen Lösungen durch Berührung mit der Luft auf dieselbe Weise zersetzt.

Das Selenaldin wurde nicht analysirt, was vielleicht auch wegen seiner grossen Veränderlichkeit eine vergebliche Arbeit gewesen wäre, aber es lässt sich doch voraussehen, dass es aus 1 Aequivalent Ammoniak, gepaart mit 2 Atomen von dem Bisulfuretum des Allyls besteht.

Das Selenaldin hat so kurzen Bestand, dass seine Geschichte fast nur von seinen Verwandlungs-Erscheinungen ausgemacht wird. Es vereinigt sich leicht mit Salzsäure, und aus dieser Lösung wird es wieder durch Alkali krystallinisch gefällt, aber die Lösung kann nicht verdunstet werden, ohne dass sich nicht der orangegelbe Körper bilde.

Wird eine Lösung von Selenaldin in Aether oder in Alkohol im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, so bleibt derselbe orangegelbe Körper zurück, und die Schwefelsäure enthält dann Ammoniak. Er bildet sich auch, wenn Selenaldin für sich erhitzt wird, oder wenn man es mit Wasser kocht.

Dieser orangegelbe Körper ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt beim Erhitzen mit Wasser zu einer rothgelben Masse, welche nach dem Erkalten noch lange Zeit weich bleibt. Bei der trocknen Destillation wird er verkohlt, während ein höchst stinkendes selenhaltiges Oel überdestillirt.

Ein Telluraldin hervorzubringen glückte nicht.

Indifferente Pflanzenstoffe. Zucker.

Soubeiran [1]) hat einige Vergleichungen zwischen Fruchtzucker (Jahresb. 1844, S. 374) und Traubenzucker angestellt. Diese Versuche legen dar, dass diese Zuckerarten isomerisch sind, und dass Fruchtzucker eine amorphe Modification des Traubenzuckers ist, welche eingetrocknet werden kann, ohne anzu-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX 327.

schiessen und ohne ihre Natur zu verändern. Lässt man ihn aber sehr lange Zeit, z. B. ein paar Monate lang, in Gestalt eines sehr concentrirten Syrups stehen, so schiesst er daraus als Traubenzucker an, und er behält dann dessen Natur, was am besten aus dem von Mitscherlich dargelegten und jetzt schon allgemein bekannten Einfluss beider Zuckerarten auf polarisirtes Licht erkannt wird.

Soubeiran beweist, dass beide aus $C^{24}H^{48}O^{24}$ bestehen, dass aber der Traubenzucker, wenn er anschiesst, sich mit 4 Atomen Krystallwasser vereinigt, so dass er dann $C^{24}H^{56}O^{28}$ zu sein scheine, (aus starkem Alkohol schiesst der Traubenzucker ohne dieses Wasser an). Er hat die Verbindungen dieser Zuckerarten mit Bleioxyd, Kalkerde, Baryterde und Kochsalz analysirt, und hat gefunden, dass beide Modificationen die Verbindungen von gleicher Zusammensetzung hervorbringen.

Die *Bleioxydverbindungen* wurden dadurch erhalten, dass er 20 Grammen Zucker, 400 Grammen Wasser, 35 Grammen Bleizucker und 25 Grammen kaustisches Ammoniak vermischte. In welcher Art die Vermischung auch geschah, ob die Lösung des Zuckers mit Ammoniak versetzt und dann das Bleioxydsalz hineingetropft, oder ob der Zucker zu dem Gemisch von dem Ammoniak mit dem Bleisalze gesetzt wurde, so war das Resultat stets dasselbe; die wasserfreie Verbindung enthielt 74 bis 75 Procent Bleioxyd, und auf den Grund dieses Resultats erklärt er Peligot's Versuche (Jahresb. 1840, S. 440) für unrichtig, nach denen der Bleioxydgehalt 66,4 Proc. sein sollte. Damit fällt dann auch gänzlich die dort angeführte Speculation Peligot's über die Zusammensetzung des Traubenzuckers weg. Soubeiran analysirte

die Bleioxydverbindungen von beiden Zuckerarten und fand sie aus 8 $\dot{P}b + C^{24}H^{48}O^{24}$ zusammengesetzt, und der Fruchtzucker hatte nach der Abscheidung durch Schwefelwasserstoff noch seine frühere Natur. Im Allgemeinen fand er, dass ihn keine Basis, nicht einmal Kali, wenn sie damit verbunden wurde, in Traubenzucker verwandelte.

Die *Kalkverbindung* ist im Allgemeinen schwierig hervorzubringen, weil besonders der Traubenzucker so leicht dadurch verwandelt wird. Soubeiran schüttelte den Zucker kalt mit Kalkmilch im Ueberschuss, filtrirte dann sogleich und sättigte darauf den überschüssig aufgelösten Kalk mit einer Lösung von Zucker. Dann wurde die Kalkverbindung daraus mit Alkohol niedergeschlagen, welcher den Ueberschuss von Zucker aufgelöst zurückhielt, und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen. Die Kalkverbindung dieser beiden Zuckerarten entsprach der Formel $4\dot{C}a + C^{24}H^{48}O^{24}$, mit dem Unterschied, dass sie dieser Zusammensetzung mit Hinzufügung von 4 Atomen Wasser entsprach, wenn sie ein paar Tage lang im luftleeren Raume getrocknet worden war, dass sie aber, wenn man sie in diesem längere Zeit stehen liess, variirende Resultate gab, deren Ursache sich darin begründet zeigte, dass ungleiche Quantitäten von dem chemisch gebundenen Wasser weggegangen waren, und dass, wenn das Trocknen im luftleeren Raume so lange fortgesetzt wurde, bis keine Gewichtsverminderung mehr stattfand, die angeführte Formel erhalten wurde.

Die *Barytverbindungen* wurden auf dieselbe Weise hervorgebracht. Sie halten das Wasser noch hartnäckiger zurück, so dass die Gewichtsverminderung

im luftleeren Raum erst nach 3 Monaten beendigt war. Sie bestanden aus $3\dot{B}a + C^{24}H^{49}O^{24}$.

Die *Kochsalzverbindung* von dem Fruchtzucker bedurfte lange Zeit, ehe sie krystallisirte, und aus den angeschossenen Krystallen konnte kein Fruchtzucker wieder erhalten werden, indem dieser dabei in Traubenzucker übergegangen war.

Das im luftleeren Raume kurze Zeit getrocknete Salz bestand aus $Na\,Cl + C^{24}H^{48}O^{24} + \dot{H}$. Nach dem Trocknen bei $+ 130^0$, oder nachdem es längere Zeit im luftleeren Raume gelegen hatte, war es wasserfrei.

Diese Versuche haben ein grosses Interesse, weil sie einen Begriff von dem Atomgewicht des Zuckers geben, welches durch die oben erwähnten Versuche von Peligot so verwirrt worden war.

Wenn Soubeiran hier das Atom des Zuckers zu $C^{24}H^{48}O^{24}$ annimmt, welches sich mit 8, 4 und 3 Atomen Basis vereinigt, so scheint dies ungefähr dasselbe zu sein, wie wenn man das Atom der Schwefelsäure zu S^4O^{12} annimmt und sich dieses mit 4, 3 und 2 Atomen Kali vereinigen lässt. Die Hauptsache ist, dass die relativen Zahlen richtig sind. Kommt man dann zur Philosophie über Thatsachen, so können die Meinungen getheilt sein, und die Ansichten auf ungleicher individueller Auffassung beruhen. Für mich ist es nach den angeführten Thatsachen ziemlich deutlich, dass das Atom des Traubenzuckers und Fruchtzuckers $= C^6H^{12}O^6$ ist, und dass, wenn wir $Y\ C^6H^{12}O^6$ bedeuten lassen, der aus dem Wasser angeschossene Traubenzucker $\dot{H} + Y$ ist, die Kalkverbindung $= \dot{C}a + Y$, die Barytverbindung $= 2\dot{B}a\,Y + \dot{B}a\,Y^2$, die Bleioxydverbindung $\dot{P}b^2Y$, und die Kochsalzverbin-

dung = $NaCl + 4Y$. Dadurch verschwindet die ungewöhnliche Verdoppelung der Basenatome und wir kommen auf lauter gewöhnliche Verbindungs-Verhältnisse.

Aus Mitscherlich's Versuchen ist es bekannt, dass die erste Einwirkung der Hefe auf aufgelösten Rohrzucker, $C^6H^{10}O^5$, darin besteht, dass sie ihn in Traubenzucker verwandelt, welcher $C^6H^{12}O^6$ ist, und dass dieser dann durch die darauf folgende Wirkung in Kohlensäure und in Alkohol getheilt wird. Dubrunfault[1]) hat angegeben, dass wenn man ein Gemisch von Zuckerlösung mit Hefe bis zu + 55° erhitzt, der Rohrzucker in Fruchtzucker verwandelt wird, ohne dass er nachher in Gährung geräth; und dass dieselbe Hefe angewandt werden kann, um anderen Rohrzucker in Fruchtzucker zu verwandeln. Sie hat ihr Vermögen verloren, die Weingährung zu erregen, aber die Eigenschaft behalten, die Milchsäure-Gährung hervorzurufen. Dieses Factum ist sehr merkwürdig, wenn es richtig beobachtet ist.

Zucker-Probe. Peligot[2]) hat folgende Prüfung des Rohrzuckers angegeben, wenn er mit Traubenzucker oder Fruchtzucker verfälscht worden ist, was zuweilen stattfinden soll. Diese beiden letzten Zuckerarten sind nicht in dem Rohrzucker aus Zuckerrohr und Runkelrüben enthalten.

Die Probe gründet sich auf den Umstand, dass Traubenzucker-Kalk und Fruchtzucker-Kalk durch Aufkochen zerstört und in glycinsauren und apoglycinsauren Kalk verwandelt werden, worin also die Kalkerde neutralisirt wird, worauf der übrig geblie-

1) Ann. de Ch. et de Ph. XVIII, 102.
2) Comptes rend. XXII, 936.

bene unveränderte Rohrzucker-Kalk allein noch übrig ist, dessen Kalkgehalt mit titrirter Schwefelsäure bestimmt werden kann. Man reibt 1 Theil Zucker, 1 Th. Kalihydrat und $7\frac{1}{2}$ Th. Wasser 10 Minuten lang zusammen, filtrirt und misst die durchgegangene Lösung. Man nimmt dann davon einen genau abgemessenen Theil, verdünnt ihn mit 30 Theilen Wasser, färbt ihn mit ein wenig Lackmustinctur und prüft ihn mit der titrirten Schwefelsäure. Darauf erhitzt man einen eben so grossen Theil von der Lösung im Wasserbade, erhält ihn einige Minuten lang nahe bei + 100° und prüft ihn auf dieselbe Weise. Der Kalkgehalt, welcher dann noch zu sättigen vorhanden ist, gehört dem Rohrzucker-Kalk an, dessen Zusammensetzung Peligot $= 3\dot{C}a + 2C^{12}H^{22}O^{11}$ aufstellt. Aus der verbrauchten Säure findet man dann, wie viel von dieser Verbindung in der Lösung enthalten war, und danach wird der Gehalt an Rohrzucker auf die ganze Probe berechnet. Die Wichtigkeit dieser Prüfung beruht darauf, ob und wie oft diese Verfälschung stattfindet.

Verbindung von Zucker mit Salpetersäure.

In Bezug auf die Versuche, welche weiter unten über das Verhalten des Lignins zu einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure angeführt werden sollen, hat L. Svanberg[1]) untersucht, wie sich der Rohrzucker verhält, wenn man ihn mit einem Gemisch von gleichen Volumtheilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure zusammenreibt. Der Zucker wurde aufgelöst, und darauf beim Eintropfen der Lösung in so viel Wasser, dass sie sich nicht sehr erhitzen konnte, in Gestalt einer Gallert wieder abgeschieden, welche sich

1) Öfvers. af. K. Vet. Akad. Förhandl. IV, 51.

nicht in Wasser auflöste und nach dem Auswaschen der Säure langsam zu einer halbdurchsichtigen, im Bruch glasähnlichen Masse eintrocknete, welche dabei etwas nach salpetriger Säure roch, was aber nach dem völligen Trocknen nicht mehr stattfand. Dieses Product hat keine eigentliche Aehnlichkeit mit Braconnot's Xyloidin. Der Zucker hatte an Gewicht zugenommen, und wenn die trockne Masse an einem Punkt angezündet wurde, so verbrannte sie nicht augenblicklich, sondern fuhr fort Stück für Stück mit einer Art von Verpuffung zu verbrennen.

Krystallisation des Mannazuckers.

L. L. Bonaparte hat gefunden, dass mit Alkohol gereinigter Mannazucker aus Wasser in grösseren, regelmässigen Krystallen anschiesst, und diese Beobachtung hat Ruspini [1]) veranlasst, folgende Methode zur Krystallisirung desselben im Grossen anzuwenden: Er löst 6 Pfund Manna in Sortis in 3 Pfund Wasser auf, welches innig mit Eiweiss vermischt worden ist, kocht die Lösung auf und filtrirt sie durch ein wollenes Seihtuch. Die Masse erstarrt beim Erkalten und ist dann blassbraun. Man zerrührt sie nun, wobei sie einen dicken, Honig ähnlichen Brei bildet, aus dem die braune Mutterlauge gut ausgepresst wird. Der Kuchen wird darauf mit seiner ungefähr gleichen Gewichtsmenge Wasser zerrührt und noch einmal ausgepresst. Der Rückstand wird in einer angemessenen Menge siedenden Wassers aufgelöst, die Lösung durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt und siedend in ein Verdunstungsgefäss filtrirt, worin man sie dann verdunstet, bis sich eine Haut auf der Oberfläche bildet. Darauf lässt man sie langsam erkalten, wobei der Mannazucker in rechtwinkligen, vollkomm-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 116.

nen farblosen und durchsichtigen Prismen daraus anschiesst.

Aus den Mutterlaugen kann durch Einkochen ein gefärbter Mannazucker erhalten werden, den man dann nach demselben Verfahren reinigt.

Ruspini hat gefunden, dass der so gereinigte Mannazucker dieselbe purgirende Wirkung hat, wie die rohe Manna, nicht schwächer, aber auch nicht stärker.

Dalpiaz hat Ruspini's Reinigungsprocess der Manna geprüft und gefunden, dass er vollkommen glückt.

Mannazucker in Triticum repens.

Völcker [1]) hat gefunden, dass der nadelförmig krystallisirte Körper, welcher sich zuweilen in bedeutender Menge aus dem Extract von Triticum repens absetzt, Mannazucker ist. Er fand nicht nur die chemischen Eigenschaften, sondern auch die Zusammensetzung desselben damit identisch.

Stärke.

Krocker [2]) hat den Stärkegehalt im Getreide und in Kartoffeln zu bestimmen gesucht. Er hat gefunden, dass, wie auch schon Mitscherlich dargethan hatte, kein Zucker darin enthalten ist, sondern dass der bei Analysen erhaltene Traubenzucker bei den analytischen Processen aus Stärke hervorgebracht worden ist. Zieht man Waizenmehl, welches sonst am meisten Zucker gibt, mit Kalkwasser aus, und erhitzt die Flüssigkeit, nachdem mit Kohlensäuregas der Kalk-Ueberschuss gesättigt worden ist, bis zur Coagulirung des Albumins und filtrirt, so erhält man Gummi in dem Rückstande, ohne Spur von Zucker.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 380.
2) Das. LVIII 212.

Er verwandelt dann in der fein geriebenen Masse die Stärke durch Digestion mit einer geringen Quantität verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker, bis eine Probe von dem Liquidum durch Jod nicht mehr blau oder gefärbt wird, verdunstet es auf ein geringeres Volum, nimmt den Ueberschuss an Schwefelsäure durch neutrales weinsaures Kali, welches im geringen Ueberschuss zugesetzt wird, weg, und lässt die Masse mit sehr frischer Hefe in Will's und Fresenius' Apparat (Jahresb. 1845, S. 261) gähren. Nach beendigter Gährung zeigte der Gewichtsverlust des Apparats die Quantität von weggegangener Kohlensäure an, nach welcher der Stärkegehalt berechnet wird. Da auch die Hefe Kohlensäure liefert, so wird jedes Mal eine besondere Gegenprobe auf die Quantität von Kohlensäure gemacht, welche eine gleiche Gewichtsmenge von derselben Hefe liefert, und welche Kohlensäure dann abgezogen wird. Ich will hier einige seiner Resultate anführen und verweise in Betreff der übrigen auf die Abhandlung.

Getreideart.	Stärkegehalt. 1	2	Stickstoffhaltige Körper.
Waizenmehl	65,21	66,16	19,16
Roggenmehl	61,26	60,56	11,94
Rispenhafer	37,93	36,90	18,00
Gerste	38,62	37,99	17,81
Gerstenmehl	64,63	64,18	—
Buchwaizen	43,80	44,45	9,96
Buchwaizenmehl	65,05	—	6,89
Mais	65,88	66.80	14,68
Maismehl	77,74	—	13,66
Reis	85,78	86,63	7,40
Bohnen	37,71	37,79	28,54
Erbsen	38,81	38,70	28,22

Kartoffeln verschiedener Art:			
Blaue, gewachs. bei Giessen	23,20	22,80	2,37
Weisse	18,14	17,98	2,49
Weisse	16,48	16,09	—

Der Unterschied bei den Kartoffeln lag in dem ungleichen Wassergehalt, welcher in den stärkeärmeren grösser war.

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile wurden nach Horsford's angeführten Stickstoffbestimmungen berechnet.

Woskresensky [1]) hat das Inulin analysirt. Bekanntlich hatten die Analysen dieses stärkeartigen Körpers so unbestimmte Resultate gegeben, dass man über die genaue Zusammensetzung unsicher blieb. Er bereitete es aus der Cichorienwurzel, indem er sie eine kurze Zeit mit Wasser kochte und darauf die heiss filtrirte Flüssigkeit mit einer Lösung von Bleizucker fällte, um fremde Stoffe abzuscheiden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, wieder filtrirt und bis zu einer Haut verdunstet, worauf sich beim Erkalten das Inulin pulverförmig absetzte. Es wurde wieder in wenig Wasser aufgelöst und daraus durch Alkohol niedergeschlagen in Gestalt eines feinen, weissen, stärkeähnlichen Pulvers, welches bei + 120° getrocknet und dann analysirt wurde mit folgenden Resultaten: Inulin.

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,373	52,159	24	52,409
Wasserstoff	6,886	6,849	38	6,893
Sauerstoff	40,741	40,698	14	40,698

$= C^{24}H^{38}O^{14}$. Dieses Resultat weicht von dem aller anderen Analysen mit einem grösseren Gehalt an

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 309.

Kohlenstoff und Wasserstoff ab, und besonders dadurch, dass es nicht weniger als 5 Aequivalente Wasserstoff mehr angibt, als erforderlich wäre, um mit dem Sauerstoffgehalt Wasser zu bilden.

Aus Dahlienwurzeln bekam er kein reines Inulin, aber ziemlich reines aus der Wurzel von Leontodon Taraxacum. Aber dieses gab bei der Analyse nicht mehr als 49,594 Proc. Kohlenstoff auf 6,865 Proc. Wasserstoff.

Er fand, dass sich eine Lösung von Inulin so rasch verändert, dass nach der Auflösung und einer 1½ stündigen warmen Digestion durch Alkohol nur noch ein sehr geringer Theil von dem aufgelösten Inulin wieder abgeschieden wird. Die Lösung liess einen süssschmeckenden, gummiähnlichen Rückstand zurück.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich Inulin in Fruchtzucker verwandelt, worin das Verhältniss von Sauerstoff zum Wasserstoff wie im Wasser ist, scheint nach dieser Analyse unerklärlich, wofern nicht Sauerstoff dabei aus der Luft aufgenommen wird, um den Ueberschuss an Wasserstoff in Wasser zu verwandeln, was wohl leicht zu erforschen gewesen wäre. Jedenfalls sind wir durch die angeführte Analyse der richtigen Zusammensetzung des Inulins um kein Haarbreit näher gekommen, was auch Woskresensky eingesehen hat.

Gummi arabicum mit concentrirter Salpetersäure.

L. Svanberg [1]) hat gefunden, dass Gummi arabicum, wenn man es als Pulver mit einem Gemisch von gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure reibt, zu einer Gallert aufquillt, welche, wenn man sie zu vielem Wasser mischt,

1) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. IV, 52.

das verwandelte Gummi in weissen Flocken absetzt, nach dem Waschen und Trocknen ein weisses Pulver bildend, welches 69 Proc. mehr an Gewicht beträgt als das angewandte Gummi. Setzt man es der Luft aus, so vermindert sich sein Gewicht, bis zuletzt die Gewichts-Zunahme nur noch 56 Procent beträgt. Es verbrennt, wie Xyloidin, mit einer Art Verpuffung, aber es ist verschieden sowohl vom Xyloidin als auch von der mit Zucker hervorgebrachten Salpetersäure-Verbindung.

Pflanzenschleim in der Rinde der Ulme, Linde und im Leinsamen.

Braconnot[1]) hat den schleimigen Körper in der Rinde von der Ulme und Linde, so wie in den Samen von Lein und Plantago Psyllium verglichen und ihn aus allen als übereinstimmend dargestellt. Man scheidet ihn am leichtesten auf die Weise ab, dass man ihn mit Wasser auszieht, die Lösung durch Leinwand filtrirt und den schleimigen Körper daraus mit einem Gemisch von Chlorcalcium und Kalihydrat ausfällt (was auch recht gut mit Kalkwasser glückt) wobei er sich mit Kalkerde verbunden abscheidet. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, der Schleim-Kalk ausgewaschen, dann mit sehr verdünnter Salzsäure zersetzt und der Schleim durch Waschen mit Alkohol von Salzsäure und von Chlorcalcium befreit. Er ist nach dem Trocknen nicht in siedendem Wasser auflöslich, so dass er kaum darin aufquillt. Aber in kaltem Wasser quillt er bedeutend auf und bildet damit nach 24 Stunden eine Gallerte. Durch Digestion mit verdünnter Säure oder Kalihydrat verwandelt er sich in einen in Wasser löslichen, gummiähnlichen Körper. Braconnot schlägt vor, diesen Körper *Linin* zu nennen, ein Name, welcher schon

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 347.

für einen krystallisirenden Körper im Lein angewandt worden ist. Es scheint kein Grund vorhanden zu sein, diesem Schleim einen eigenthümlichen Namen zu geben, da er sicher von derselben Art ist, wie im Traganth, in den Kernen der Quitten u.s.w. Braconnot glaubt, dass er Stickstoff enthalte, was wohl schwerlich der Fall sein dürfte.

Wird die Ulme durch Abschneiden der Zweige verwundet, so fliesst öfters ein Saft aus, welcher aussen an dem Baume gelatinirt, und worin ein huminartiger Körper gebildet wird, welcher veranlasst hat, eine der Huminsäuren Ulmin oder Ulminsäure zu nennen. Das Gelatinirende in dieser Ausschwitzung ist jedoch nicht unveränderter Pflanzenschleim; er löst sich in siedendem Wasser und die Lösung gelatinirt beim Erkalten. Von dem unveränderten Ulmenschleim unterscheidet er sich dadurch, dass er durch Alaun coagulirt wird, was nicht mit dem ursprünglichen stattfindet.

Pektin. John [1]) hat eine ausführliche Monographie über das Pektin mitgetheilt, zum Theil gegründet auf eigne Versuche, welche jedoch mehr eine technische Bedeutung haben. Er glaubt zu der Annahme Veranlassung zu haben, dass das Pektin eine Verbindung von Pflanzenschleim mit einem eigenthümlichen Körper sei, welcher sich leicht verändere und die Ursache des Gelatinirens sei. Er verwandele sich in Berührung mit der Luft, so wie auch bei der Weingährung pektinhaltiger Fruchtsäfte in Huminsäure. Die Versuche gaben jedoch keinen hinreichenden Grund zu dieser veränderten Ansicht.

Emulsin. Robiquet entdeckte 1838 einen eigenthümlichen

1) Archiv d. Pharm. XLV, 24. 129.

stickstoffhaltigen Körper in den Mandeln und nannte ihn Synaptas (Jahresb. 1840, S. 471); dieser Körper bekam nachher den Namen Emulsin. Er ist nun Gegenstand einer Untersuchung von Ortloff[1]) gewesen, welcher dieselbe mit vieler Sorgfalt ausgeführt zu haben scheint.

Er bereitet es auf folgende Weise: Die Mandeln werden zerstossen und durch Auspressen möglichst vollständig von fettem Oel befreit. Dann wird 1 Pfund von der ausgepressten Masse mit 3 Pfund Wasser vermischt und damit zu einem gleichförmigen Brei angerührt, den man in einen Glascylinder bringt und darin lose bedeckt an einem Orte stehen lässt, wo die Temperatur nicht unter + 19° und nicht über + 25° geht. Nach einigen Tagen geht das Gemische in eine saure Gährung über, wobei sich das Liquidum mit einer dicken, hautartigen Schicht von coagulirtem Albumin bedeckt, was nach 5—7 Tagen vor sich gegangen ist. Längere Zeit darf man die Masse nicht stehen lassen. Man filtrirt sie nun, und drückt den Rückstand aus. Die klare Flüssigkeit wird ungefähr mit einem gleichen Volum 82 procentigem Alkohol vermischt, oder mit so viel davon, dass eine abfiltrirte Probe nicht mehr durch Alkohol getrübt wird. Das Emulsin bildet dann einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher durch Auswaschen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit wird. Die ausgepresste Masse gibt, wenn man sie noch einmal mit halb so viel Wasser behandelt und dieses nach 24 Stunden wieder auspresst, noch ein wenig Emulsin, wenn man diese Flüssigkeit mit der vorher von dem Emulsin abfiltrirten Alkoholflüssigkeit vermischt. Das Emulsin wird

1) Archiv d. Pharm. XLV, 24. 129.

im luftleeren Raume oder in einer nicht + 36° übersteigenden Temperatur getrocknet. Darauf löst man es wieder in Wasser auf, indem man es 24 Stunden lang mit dem Wasser stehen lässt, und während der Zeit häufig umschüttelt. Der Zweck dabei ist, phosphorsauren Kalk darin absetzen zu lassen, welcher damit ausgefällt worden war und welcher nun unaufgelöst bleibt. Ein Theil davon geht mit in die Lösung über, unsicher, ob er sich mit dem Emulsin in chemischer Verbindung befindet, oder ob die Mandeln freie Phosphorsäure enthalten, so dass sich saure phosphorsaure Kalkerde mit dem Emulsin in Wasser auflöst. Darauf wird es wieder mit Alkohol ausgefällt und getrocknet. Ortloff bekam aus 1 Pfund ausgepresster Mandeln bei der ersten Fällung mit Alkohol ungefähr 3 Drachmen Emulsin.

Das Emulsin ist in trockner Form schwach röthlich grau oder röthlich gelb, gummiähnlich, leicht zerbrechliche, scharfkantige Stücke bildend. In dünnen Stücken ist es hornähnlich durchscheinend. Aussen ist es glas- bis fettglänzend, aber auf den Bruchflächen ist es matt. Es hat einen süsslichen Geruch aber keinen Geschmack. Das Pulver ist weiss oder röthlich weiss. Beim Erhitzen bläht es sich sehr wenig auf, riecht nach angebranntem Horn und wird verkohlt. Der Dampf davon bläut ein geröthetes Lackmuspapier. Die zurückgebliebene Kohle ist schwierig zu verbrennen, und sie lässt eine geringe weisse geschmolzene Masse zurück, welche phosphorsaure (oder metaphosphorsaure) Kalkerde ist. Es löst sich langsam in Wasser auf, aber es ist unlöslich in Alkohol und in Aether. Die Lösung in Wasser ist etwas opalisirend, riecht süsslich, ist aber geschmacklos. Sie wird durch Alkohol gefällt, aber der Nie-

derschlag löst sich wieder auf, wenn man mehr Wasser hinzusetzt. Wird die Lösung erhitzt, so trübt sie sich weit unter ihrem Siedepunkte und beim Aufkochen fällt das Emulsin in coagulirtem Zustande daraus nieder. Das coagulirte ist nachher fast unauflöslich in Wasser, und es hat dann ganz sein katalysirendes Vermögen auf Amygdalin verloren.

Die Lösung des Emulsins in kaltem Wasser röthet schwach Lackmuspapier (vermuthlich in Folge eines Gehalts an saurer phosphorsaurer Kalkerde). Sie lässt sich 2 bis 3 Wochen lang aufbewahren ohne die katalytische Kraft zu verlieren, aber nach 4 bis 6 Wochen fängt es an zu faulen, wobei jedoch keine Spur von Schwefelwasserstoff hervorgebracht wird, die katalytische Kraft jedoch verloren geht.

Ortloff analysirte das Emulsin und fand es, nach Abrechnung der vorher bestimmten Quantität der Asche, bei 4 mit einander recht gut übereinstimmenden Analysen nach einer Mittelzahl zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	27,873	7	27,832
Wasserstoff	5,430	16	5,233
Stickstoff	9,273	2	9,279
Sauerstoff	57,422	11	57,656.

Diese Berechnung gründet sich nur auf die analytischen Zahlen, und wahrscheinlich ist die Anzahl der einfachen Atome 2, 3 bis 4 Mal so gross. Sie ist von Ludwig gemacht worden Ortloff selbst hat seine Analyse zu $C^{10}H^{25}N^{2}O^{16}$ berechnet. welche Formel den Wasserstoff zu einem Bruch von 1 Aequivalent enthält und nur $\frac{7}{8}$ so viel Stickstoff voraussetzt, als die Analyse gegeben hat. Der grosse Sauerstoffgehalt ist ungewöhnlich, und im Uebrigen weicht

das Resultat ganz von der Analogie mit Protein-Verbindungen ab. Wir haben bereits schon zwei Analysen vom Emulsin, die eine von Thomson und Richardson (Jahresb. 1841, S. 429) und die andere von Dumas und Cahours (Jahresb. 1844, S. 585), nach denen die Zusammensetzung des Emulsins ganz mit der des Albumins übereinstimmt. Ortloff schreibt diese Abweichung dem Umstande zu, dass diese Chemiker das Albumin der Mandeln, aber nicht das Emulsin analysirt haben.

Das Verhalten des Emulsins zu Säuren und Alkalien weicht ebenfalls von dem des Albumins in sehr vielen Stücken ab. In aufgelöster Form wird es nicht durch unorganische Säuren gefällt, aber wohl durch Galläpfelgerbsäure. In trockner Form wird es von Säuren und den Hydraten der Alkalien leicht aufgelöst.

Eine Lösung des nicht coagulirten Emulsins wird durch kohlensaures Alkali getrübt und in weissen Flocken daraus abgeschieden, welche sich im überschüssigen kohlensauren Alkali wieder auflösen. Durch Barytwasser und Kalkwasser wird es gelatinös gefällt und darauf nicht in einem hinzugefügten Ueberschuss wieder aufgelöst. Eben so wird es durch Chlorbarium und Chlorcalcium gefällt. Durch Chlorkalium, Kochsalz, Chlormagnesium und Kaliumeisencyanür wird es dagegen nicht gefällt. Alaun gibt einen flockigen Niederschlag, welcher sich wieder auflöst, wenn Alaun im Ueberschuss hinzukommt.

Mit Eisenchlorid gibt es einen weissen Niederschlag, der in einem Ueberschuss des Chlorids wieder auflöslich ist.

Schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd geben schleimige Fällungen, welche in einem Ueberschuss der Metallsalze wieder auflöslich sind.

Zinnchlorür gibt einen weissen, flockigen, im Ueberschuss davon nicht löslichen Niederschlag; dasselbe findet mit essigsaurem Blei statt. Aber diese Niederschläge lösen sich leicht in Salpetersäure auf. Der Niederschlag mit Bleioxyd behält einen Theil des Vermögens, Amygdalin in Bittermandelöl zu verwandeln.

Durch salpetersaures Quecksilberoxydul, salpetersaures Silberoxyd und durch die Chloride von Quecksilber, Platin und Gold werden weisse Niederschläge gebildet, die sich in Salpetersäure auflösen, aber nicht in einem Ueberschuss des Fällungsmittels.

Wird das Emulsin mit Kalihydrat gekocht, so entwickelt sich Ammoniak und das Emulsin wird zerstört. Dasselbe geschieht durch Kochen mit Barytwasser; der Rest des Emulsins wird dabei unlöslich, und Ortloff glaubt, dass Thomson's und Richardson's Angabe, nach welcher dabei ein lösliches Barytsalz von einer neuen Säure gebildet werde, welche sie Emulsinsäure nennen, sehr problematisch sei.

Ortloff fand nicht Robiquet's Angabe bestätigt, nach welcher sich eine Lösung von Emulsin durch Jod stark rosenroth färben sollte. Er konnte nicht die geringste Veränderung der Farbe erkennen.

Aus dem nun Angeführten sieht man ein, dass Robiquet's Bereitungsmethode des Emulsins, welche darin besteht, dass man die aus Mandeln durch lauwarmes Wasser erhaltene Lösung zuerst mit Essigsäure vermischt und dann mit Bleizucker fällt, weder alles Emulsin noch dieses völlig frei von Albumin geben kann, da das Albumin aus einer sauren Lösung nicht vollständig durch das Bleisalz ausgefällt wird.

Ortloff hat Liebig's und Wöhler's Angabe bestätigt, dass das Emulsin nicht mehr Amygdalin in Bittermandelöl und Cyanwasserstoffsäure verwandelt,

als was in Gestalt von Oel von der Flüssigkeit aufgelöst erhalten werden kann. Wird aber die Flüssigkeit in einem gelinden Wärmegrade erhalten, worin das Bittermandelöl abdunsten kann, so verwandelt sich das Amygdalin völlig in jenes, und man kann mehrere Male nach einander neue Portionen Amygdalin zusetzen, um sie auf dieselbe Weise zu verwandeln; zuletzt, wenn die Flüssigkeit concentrirter geworden ist, kann man das Emulsin unverändert in Quantität und Eigenschaften ausfällen. Dagegen fand er nicht Simon's Angabe bestätigt, nach welcher das aus der Lösung von Mandeln abgeschiedene Albumin dieses Vermögen besitzt.

Lignin und Cellulose.

Man hat angefangen, dem Körper den Namen Cellulose zu geben, aus welchem die Zellen der Pflanzen gebildet sind, und welcher mit den darin eingeschlossenen incrustirenden Stoffen das Holz der Pflanzen ausmacht. Cellulose mag, gleichwie Zellgewebe ein passender Name sein, wenn es sich um die Form handelt, in welcher der chemisch eigenthümliche Körper in der Natur vorkommt, aber er eignet sich nicht als Name für die Materie, aus sehr vielen Gründen. Ich will daher vorschlagen, dass man für diesen eigenthümlichen Körper lieber *Lignin* als chemischen Namen allgemein anwenden möge. An einen bestimmten Namen knüpfen sich auch gewöhnlich bestimmtere Begriffe.

Aber von welcher Art ist die Zusammensetzung des Lignins? Unleugbar haben wir Payen (Jahresb. 1840, S. 468) die ersten ordentlichen Begriffe über diesen Körper zu danken, indem er die darin abgelagerten Stoffe von verschiedenartiger Zusammensetzung mit und ohne Stickstoffgehalt, richtig von dem Lignin, welches sie einhüllt, abschied. Nach einer Mittelzahl

von vielen Versuchen schloss Payen, dass das Lignin nach der Formel $C^{24} H^{40} O^{20}$ zusammengesetzt sei, also eben so wie die Stärke, von der es dann eine isomerische Modification sein würde.

v. Baumhauer, aufmerksamer auf die ungleiche Natur der Stoffe, mit denen die Zellen erfüllt sind, und welche Payen zu einem einzigen zusammengeworfen hatte, den er matiére incrustante nannte, und der nach der chemischen Formel $C^{35} H^{48} O^{20}$ zusammengesetzt sein sollte, legte dann dar, dass sie von mehreren Pflanzenstoffen ausgemacht werden, welche zum Ausziehen die Anwendung verschiedener Reagentien nach einander erfordern, und glaubte, dass es ihm geglückt sei, das Perispermium von Phytelephas macrocorpa (Jahresb. 1845, S. 461, 1846, S. 585) von diesen Stoffen befreit und dadurch den Prototyp für das im reinen Zustande erhalten zu haben, was wir Lignin nennen, zusammengesetzt nach der Formel $C^{24} H^{42} O^{21}$, welche sich von der von Payen um 1 Aequivalent Wasserstoff und Sauerstoff mehr unterscheidet. v. Baumhauer's Resultat stimmt im Uebrigen mit mehreren von den vielen Analysen Payen's überein, aus denen dieser sein Resultat als Mittelzahl herleitete. Inzwischen sieht man aus der grossen Anzahl von Analysen, welche zur Erforschung der Zusammensetzung des Lignins angestellt worden sind, ein, dass es keineswegs so leicht ist, dasselbe in einem solchen Grade von Reinheit zu erhalten, dass man sich auf die Richtigkeit der für die empirische Zusammensetzung aufgestellten Formel verlassen könnte. Vielleicht bieten Baumwolle und Leinwand die Stoffe dar, welche sich am besten eignen, um das Lignin in seiner grössten Reinheit zu erhalten, und vielleicht geben deren Ana-

lyse entscheidende Bestätigung oder ein berichtigendes Resultat.

Wiewohl das Lignin überall durch das ganze Pflanzenreich wahrscheinlich von einerlei Art und gleich zusammengesetzt ist, so zeigen doch die Analysen harter Pflanzenstoffe, die man von allem sogenannten Incrustirenden zu befreien gesucht hat, Variationen in den Bestandtheilen von der Formel, welche all zu gross sind, um bei dem gegenwärtigen Stande der analytischen Kunst als Beobachtungsfehler angesehen werden zu können. Entweder bringt die Natur für verschiedene Pflanzenarten ungleiche Ligninarten hervor, welche nach verschiedenen Formeln zusammengesetzt sind, was jedoch, wenn wir uns an die grosse Einfachheit erinnern, welche sich in allen diesen Verhältnissen zeigt, vielleicht weniger wahrscheinlich ist, oder auch kann sich das Lignin chemisch mit manchen andern Stoffen von ähnlicher Natur, z. B. mit Amylon (Jahresb. 1845, S. 457), vereinigen, welche in dieser Verbindung gemeinschaftlich den Reagentien widerstehen. Vielleicht kann das Lignin mit noch anderen Stoffen ähnliche gepaarte Verbindungen eingehen. Die Frage ist keineswegs leicht zu entscheiden.

E. H. v. Baumhauer[1]) hat vom Lignin ein Verwandlungs-Product mit Schwefelsäure hervorgebracht, welches in Zukunft zur Erkennung des Lignins dürfte dienen können. Er raspelte sogenanntes vegetabilisches Elfenbein sehr fein, zog es dann zuerst mit kaltem und darauf mit siedendem Wasser aus, und liess es wieder trocken werden. Darauf wurde es mit einem erkalteten Gemisch von 2 Theilen concen-

---

1) Scheikund. Onderzoek. III, 261.

trirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser übergossen und damit in einem Mörser gerieben, bis es sich in eine Gallert verwandelt hatte. Diese wurde dann in einem Glastrichter filtrirt, dessen Röhre mit zerstossenem Glas gefüllt war, wobei das, was durchging, tropfenweise in eine grössere Menge Wasser fiel. Darin schlug sich ein flockiger Körper nieder, welcher auf ein Filtrum genommen und zur Entfernung von freier Säure mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Darauf wurde er nach einander mit siedendem Wasser, Ammoniak, Alkohol und Aether behandelt, und zuletzt in einem Luftstrom bei + 140° getrocknet und dann analysirt. Er gab nach einer Mittelzahl von drei sehr nahe mit einander übereinstimmenden Analysen:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	43,88	48	43,84
Wasserstoff	6,25	82	6,23
Sauerstoff	49,87	41	49,93.

Zwei Atome Lignin machen 48C + 84H + 42O aus; durch die Behandlung mit der Schwefelsäure ist also aus diesen beiden Atomen 1 Atom Wasser abgeschieden und dadurch ein neuer Körper entstanden, der sich in Schwefelsäure auflöst und daraus durch Wasser wieder ausgefällt wird. Ist aber dieser neue Körper als nur ein einziger Stoff zu betrachten, oder ist er eine Verbindung von zweien? z. B. aus;

1 Atom Lignin	= 24C + 42H + 21O
2 Atome Amylon	= 24C + 40H + 20O
	= 48C + 82H + 41O.

Darüber gaben die Versuche keine Aufklärung.

Aus der sauren mit Wasser gefällten Flüssigkeit fällte Alkohol eine neue Portion von demselben Kör-

per, welcher bei der Analyse dasselbe Resultat gab, und welcher nach dem Waschen mit Alkohol in Wasser unlöslich war.

Geraspelte Caffebohnen, nachdem sie mit Wasser, Essigsäure, Alkohol und Aether nach einander ausgezogen worden waren, und darauf nach derselben Art behandelt wurden, gaben denselben Körper von gleicher Zusammensetzung.

v. Baumhauer macht dabei auf ein hartes Perispermium in dem Samen von Alströmeria aurea und von Iris cruciata aufmerksam, welches von Mulder bei seinen letzten Untersuchungen über die Zusammensetzung des Pflanzenschleims (Jahresb. 1847, S. 609) analysirt und mit diesem isomerisch gefunden wurde, nämlich $C^{24}H^{38}O^{19}$.

Mulder hat zu Baumhauer's Abhandlung die Vermuthung hinzugefügt, dass $C^{24}H^{38}O^{19}$ die Grundverbindung in dem hornartigen Lignin sei, sowohl in diesen Samen, als auch in dem von Phytelephas und von Caffe, und dass sie durch Hinzufügung von 2 Atomen Wasser den Körper hervorbringt, welchen wir Lignin nennen. Dieses darf jedoch nicht so verstanden werden, als wäre das Lignin $= C^{24}H^{38}O^{19} + 2\dot{H}$, sondern es sind die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser in die Zusammensetzung eingetreten, und folglich ist das Lignin eine selbstständige Verbindung.

In Bezug auf das angeführte Verwandlungsproduct von Lignin bemerkt von Baumhauer, dass es auch durch stärkere Schwefelsäure gebildet werde. Ohne Zusatz von Wasser bildet sich dann nach wenigen Augenblicken eine durchsichtige Gallerte, welche aber in kurzer Zeit purpurroth, dann braun und hu-

minartig wird. Mit einem Gemisch von 4 Theilen Schwefelsäure und 1 Th. Wasser findet die zerstörende Verwandlung erst nach ½ Stunde statt, aber mit dem vorhin angeführten Gemisch geschieht sie erst nach einigen Tagen, wenn man nicht die Masse erwärmt.

Der aus der Säure mit Wasser oder Alkohol ausgefällte Körper löst sich nach dem Trocknen in Schwefelsäure wieder auf und scheidet sich durch Wasser von Neuem daraus ab. Wasser fällt ihn nicht ganz aus, und der Rest wird nicht durch Sättigen der Säure mit Ammoniak niedergeschlagen. Starke Salpetersäure löst ihn ohne Entwickelung von Gas auf, ganz so wie Stärke, in der Wärme wird die Säure zerstört und Oxalsäure hervorgebracht. Starke Salzsäure löst ihn ebenfalls auf aber schwierig, und er wird darauf nicht durch Ammoniak niedergeschlagen. Von Ammoniak wird er nicht aufgelöst. In starker Kalilauge quillt er auf und löst sich dann beim Verdünnen mit Wasser darin auf. Beim Sättigen des Kali's mit Essigsäure fällt der grösste Theil wieder nieder, aber aus der Flüssigkeit scheidet Alkohol etwas mehr ab. Weder Kupfer noch Silbersalz trübte die Lösung in Schwefelsäure.

Schacht [1]) hat ganz denselben Körper durch Behandlung von Baumwolle mit einem Gemisch von 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser hervorgebracht. Die Baumwolle verwandelt sich dabei durch Reiben in eine klare Gallert, ähnlich dem steifesten Tragentschleim, welcher, wenn man die Berührung ½ Stunde lang fortdauern lässt, immer dünnflüssiger wird. Er schied sie darauf von der Schwefelsäure direct mit Alkohol ab, und wusch sie

2) Archiv d. Pharm. XLVII, 457.

dann mit Wasser, so lange dieses noch eine Spur Schwefelsäure aufnahm. Schacht's Beschreibung dieses Körpers stimmt in allen Beziehungen mit der angeführten von v. Baumhauer überein, aber er bemerkte eine Eigenschaft, welche diesem entgangen ist, nämlich die, dass dieser Körper durch Jod dunkelblau wird, wie Stärke. Aber Wasser zog das Jod daraus allmälig mit gelber Farbe aus. Dies ist nämlich ganz das von Hartig (Jahresb. 1847, S. 613) bemerkte Verhalten der Cellulose, welches sich nach der oben angeführten Vermuthung über das Verwandlungs-Product, als zusammengesetzt aus Lignin und Amylon, sehr gut erklären lässt. Jodstärke löst sich in Wasser mit blauer Farbe, nachdem alle Säure entfernt worden ist, aber dieser Körper verliert, wenn die Säure entfernt ist, das Jod, weil das Amylon von dem Lignin in Gestalt einer unlöslichen Verbindung zurückgehalten wird. Dadurch klärt es sich dann auch auf, weshalb Lignin, oder das Zellgewebe, nicht eher eine Stärke-Reaction zeigt, als bis starke Schwefelsäure hinzugekommen ist, weil erst durch die Einwirkung derselben das Amylon entsteht.

Als eine weitere Bestätigung dieser Ansicht kann hinzugefügt werden, dass die Baumwolle, d. h. Lignin, durch eine längere Einwirkung der Schwefelsäure völlig zuerst in Dextrin und darauf in Traubenzucker verwandelt wird.

Mulder [2]) hat die Analysen von mehreren Körpern mitgetheilt, welche den festen Theilen des Pflanzengerüstes angehören, und welche von den Stoffen, welche mit Reagentien ausgezogen werden können, befreit worden waren.

---

1) Scheikund. Onderzoek. III, 235.

Die *Spiralzellen* in der Mamillaria pusilla wurden zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	50,49	50,25
Wasserstoff	6,10	6,10
Sauerstoff	43,41	43,65.

Das *Mark* des Fliederbaums bestand aus

Kohlenstoff	49,17	49,40
Wasserstoff	5,97	6,05
Sauerstoff	44,86	44,55.

Das *Mark* von Phytolacca decandra:

Kohlenstoff	46,19	46,57
Wasserstoff	6,04	5,98
Sauerstoff	47,77	47,45.

Das *Zellgewebe in Bastgefässen*:

Kohlenstoff	47,02	46,93	46,32
Wasserstoff	6,18	6,05	6,01
Sauerstoff	46,80	47,02	47,67.

Die *Cuticula mit der Epidermis* von Agave americana:

Kohlenstoff	63,51	63,28
Wasserstoff	8,82	8,89
Stickstoff } Sauerstoff }	37,67	37,83.

Die *Stacheln* von Cirsium triacantha:

Kohlenstoff	49,44
Wasserstoff	5,99
Sauerstoff	44,67.

Der *Kork* von Quercus suber:

Kohlenstoff	65,52
Wasserstoff	7,97
Sauerstoff	26,51.

Diese Resultate sind rein empirische, wie sie es wohl noch lange bleiben dürften, ehe man sie unter eine rationellere Ansicht wird bringen können, welche

wahrscheinlich erst durch eine genauere Bekanntschaft mit den Producten ihrer Verwandlungen zu erforschen sein wird.

Mulder glaubt in Folge seiner Versuche, dass Pectin oder Pectinsäure nicht unter den Zellgewebe-Stoffen im Holz vorkomme, und er führt einige Reactionen mit Schwefelsäure an, welche auszuweisen scheinen, dass Cuticula und Kork nicht von einerlei Körper ausgemacht werden.

Lignin mit concentrirter Salpetersäure.

Ein anderes Verwandlungs-Product vom Lignin hat in Europa ein sehr grosses Aufsehen erregt. Schönbein machte im Anfange des Jahrs 1846 die Entdeckung, dass Baumwolle, wenn man sie mit einem Gemisch von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. concentrirter Salpetersäure behandelt, in einigen wenigen Minuten eine höchst merkwürdige Veränderung erleidet. Sie bekommt beim Einlegen ein gallertähnliches Ansehen, ohne dass sich dabei die geringste Spur von Gas entwickelt. Ein bis zwei Minuten reichen zu ihrer Verwandlung hin. Dann wird die Säure abgegossen und ausgepresst, die Baumwolle mit Wasser gut ausgewaschen, bis dieses nicht mehr eine saure Reaction annimmt, und darauf in einer Temperatur getrocknet, welche nicht $+ 100^0$ übersteigt. Sie hat dann ihr ursprüngliches Ansehen behalten, lässt sich kämmen und spinnen, wie vorher, aber sie ist nun doch nicht mehr Baumwolle, sondern ein Körper von ganz anderer Natur. Mit einem brennenden Körper berührt, brennt sie augenblicklich mit einem lebhaften Feuer ab, ohne Rauch und ohne Rückstand. Sie kann selbst durch einen starken Schlag entzündet werden, wiewohl dies nicht immer glückt.

Schönbein machte sogleich Versuche, sie an-

statt Schiesspulver für Schiessgewehre mit Percussionsschloss anzuwenden, und er fand bei vergleichenden Versuchen mit gewöhnlichem Schiesspulver, dass dieses Product dieselbe Triebkraft hat, wie eine 3 bis 4 Mal so grosse Gewichtsmenge von dem besten Schiesspulver. Er nannte es daher *Schiessbaumwolle*. Er stellte damit öffentliche Schiessversuche in Basel an, wobei die Theilnehmer an den Versuchen nicht wenig überrascht wurden zu sehen, wie er das Gewehr mit einem nicht sehr grossen Baumwollen-Pfropfen lud und damit einen eben so kräftig wirkenden Schuss hervorbrachte, wie mit einer völligen Ladung von Jagd-Schiesspulver, wobei der Schuss keinen Rauch gab, und das Gewehr sich vollkommen rein erhielt. Die einfache und rasche Bereitung, so wie die starke Wirkung der Schiesswolle in Schussgewehren erregte bei ihm die Idee, seine Entdeckung als eine mögliche Quelle von Gewinn zu benutzen, daher er die Bereitungsmethode geheim hielt. Inzwischen verbreiteten die Zeitungen über seine Versuche Nachrichten in allen Ländern, welche theils mit Zweifeln und theils mit Bewunderung aufgenommen wurden. Es war jedoch nicht schwierig einzusehen, dass hier eine Verbindung mit Salpetersäure in Betracht kam, deren wir bereits schon mehrere kannten, z. B. Braconnot's Xyloidin, gepaarte Salpetersäuren und ihre Salze, wie Pikrinsalpetersäure, ungeachtet die Zeitungs-Artikel vorspiegelten, dass die Schiesswolle durch den Einfluss von Ozon erhalten werden solle. Nicht lange nachher fand Böttger in Frankfurt am Main die Bereitungsmethode auf, und machte mit Schönbein gemeinschaftliche Sache, den Regierungen Europa's die Anwendung der neuen Triebkraft für den Kriegs-Gebrauch anzubieten, ge-

gen ziemlich hoch berechnete Honorare für die Mittheilung der Bereitungsmethode. Dadurch wurde ein Bestreben erregt, ein Geheimniss, welches von so wichtiger Art zu sein schien, ohne eine Abgabe zu erfahren, und schon im October 1846 zeigte Otto in Braunschweig an, dass die Schiesswolle erhalten werde, wenn man reine und trockne Baumwolle eine Minute lang in Salpetersäure liegen lässt, welche nicht mehr als 1 Atom Wasser enthält, was nun in den Zeitungen bekannt gemacht wurde.

Da die Bereitung dieser Säure ihre Umwege erfordert, so sah fast jeder ein, dass ein Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine etwas wasserhaltigere Salpetersäure in $\dot{H}\dddot{N}$ verwandeln werde, und die ersten Versuche damit glückten gewöhnlich sogleich. Schon nach einem Monat, nachdem Otto's Angabe bekannt geworden war, fand sich kaum noch eine etwas grössere Stadt, wo nicht von der Privat-Industrie die Schiesswolle für Jagdgewehre zum Kauf ausgeboten wurde, und in der That ist niemals eine chemische Entdeckung ein so allgemeiner Gesprächs-Gegenstand während der letzten Monate von 1846 gewesen, wie Schönbein's Schiesswolle. Da nun der Entdecker und sein Theilhaber dadurch die Vortheile verloren, welche sie sich für die Mittheilung der Bereitungsmethode der Schiesswolle ausbedungen hatten, so erkannte ihnen der deutsche Bundestag eine grössere Geldsumme als Belohnung für die Entdeckung zu, um sie dadurch schadlos zu halten, worauf Schönbein die Mittheilung machte, dass er sie mit einem Gemisch von 1 Theil starker, raucheuder Salpetersäure und 2 Theilen Schwefelsäure von 1,85 specif. Gewicht bereite.

Auch in Schweden sind von Mehreren Versuche über die Schiesswolle angestellt und der K. Acad. der Wissenschaften mitgetheilt worden. Ich zeigte[1]), dass das Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure vor blosser Salpetersäure den grossen Vorzug hat, dass die Schiesswolle damit in Gefässen von Blei bereitet werden und dass man zum Einpacken und Umrühren der Masse einen Stab von Eisen anwenden kann, welcher darin gegen die Säure sogleich passiv wird, dass, wenn man das Gefäss von Blei mit einem Gefäss von Gusseisen umgibt, die Schiesswolle in demselben Gefässe, worin sie bereitet wird, von den Säuren ausgepresst werden kann, um diese zu einer neuen Bereitung anzuwenden, und dass also dabei nur der Theil davon verloren zu gehen braucht, welcher durch das Waschen entfernt wird. Ich wies ferner nach[2]), dass alle Körper, welche Lignin enthalten, dieselbe Verbindung hervorbringen, nachdem das Lignin von allen eingeschlossenen Stoffen befreit worden ist, von denen die Baumwolle nur geringe Spuren enthält, und ich schlug dann vor, die Verbindung, welche durch den Austausch einer grössern Anzahl von Wasseratomen gegen eine Atomenanzahl von wasserfreier Salpetersäure entstehen muss, *salpetersaures Lignin* oder, als mit einer technischen Bezeichnung, *Ligninschiesspulver* zu nennen. Ich erhielt dieselbe Verbindung aus Seilen von Hanf, selbst aus Leinwand, Sägespänen, welche jedoch nicht auf gewöhnlichen Wegen völlig von den sogenannten incrustirenden Stoffen befreit werden konnten, so dass sich die Säure dadurch dunkelbraun färbte, so wie

---

1) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. III, 233.
2) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. III, 283.

aus Holz, welches durch Fäulniss zu Pulver zerfallen war, und welches zu diesem Zweck durch Ausziehen mit Säure und Kalihydrat von fremden Stoffen befreit wurde, welches aber doch in Folge von darin zurückgehaltener Huminsäure, deren Entfernung nicht glückte, die Säure brauner färbte. Das pulverförmige Praeparat zeigte sich jedoch richtig beschaffen und war ein gutes Material für Schiessgewehre. Sphagnum palustre gab, wenn es auf dieselbe Weise behandelt wurde, ein Skelett, welches ebenfalls ein gutes Präparat lieferte. Die angegebene Zeit von einer Minute zur Einwirkung der Säure mag für Baumwolle hinreichend sein, indem diese auf einmal durchdrungen werden kann, aber sie genügt nicht für Lignin von dichterer Zusammenfügung, z. B. für ein Gewebe von Baumwolle oder Leinen, und da die eingelegte Masse auf keine andere Weise durch die Berührung mit der concentrirten Säure verändert wird, so muss die Zeit je nach dem ungleichen Dichtigkeitszustande des Lignins bis zu einer und mehreren Stunden verlängert werden, wodurch das Praeparat immer vollkommner ausfällt. Das Ligninschiesspulver von einem faulen Weidenbaum, gebildet durch eine ½ stündige Berührung mit der Säure, brannte auf die Weise ab, dass Späne davon mit raketenähnlicher Bewegung umhergeworfen wurden, aber nachdem es 5 Stunden lang mit der Säure in Berührung gewesen war, brannte es augenblicklich mit einem geringen Knall ab.

Als ich die Rennflechte, Cladonia rangifera, worin Amylon das Skelett ist, anwandte, bekam ich, ungeachtet mehrerere Male wiederholter Eintränkungen in neue Säure, nichts anderes als Xyloidin, welches jedoch die Form des Skeletts behielt, welches aber

beim Abbrennen, gleichwie das Xyloidin, eine grosse Masse glühender Kohle zurückliess, die allmälig verglimmte. Die Samenkrone von Typha angustifolia wird beim Behandeln mit verdünntem Kalihydrat braun und gibt sehr viele Ulminsäure, welche nur langsam ausgezogen werden kann, so dass mehrere wiederholte Behandlungen mit Kali erfordert werden, ohne dass sie dennoch völlig weiss wird. Sie bildet dann mit Schwefelsäure und Salpetersäure ein Präparat, welches zwar eben so heftig, wie Ligninschiesspulver abbrennt, welches aber dabei viel Kohle zurücklässt, ganz so, wie wenn es ein Gemenge von Xyloidin und Ligninschiesspulver wäre, oder als sei es aus einer Verbindung von ähnlicher Natur enstanden, wie die von v. Baumhauer analysirte (S. 406). Aus allem diesen zeigt es sich, dass zwischen dem Xyloidin, dem Product von der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke, und Ligninschiesspulver, dem Product von Lignin mit Salpetersäure, ein bestimmter Unterschied stattfindet.

Bei einem Versuche, in welchem das Ligninschiesspulver mit einer Lösung von Kalihydrat behandelt wurde, zeigte es sich, dass es sich darin auflöst, aber mit Zersetzung, so dass sich die Lösung zuerst gelb und darauf braun färbte. War die Kalilösung + 80° warm, so löste sich das Baumwolleschiesspulver mit einer solchen Wärme-Entwickelung auf, dass die Flüssigkeit in heftiges Sieden kam. Beim Sättigen mit Essigsäure schlug sich nichts daraus nieder, essigsaures Bleioxyd gab einen gelblichen Niederschlag, worin sich nach der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff ein Gehalt an Apoglucinsäure zeigte, aber auch an andern huminartigen Körpern. Die mit Bleizucker ausgefällte Flüssigkeit war gelb

und gab mit Bleiessig einen neuen Niederschlag, welcher grösstentheils von glucinsaurem Bleioxyd ausgemacht wurde. Die davon abfiltrirte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und dann bis zur Trockne verdunstet. Der Rückstand liess beim Behandeln mit Alkohol Salpetersäure zurück, dessen Quantität aber weit geringer war, als nach der darin enthaltenen Salpetersäure hätte erhalten werden müssen, wonach es scheinen will, als würde ein guter Theil von der Salpetersäure beim Auflösen in Kali zersetzt. Die Flüssigkeit riecht dabei nicht nach Ammoniak, aber sie raucht, wenn man einen in Salzsäure getauchten Stöpsel darüber hält.

L. Svanberg stellte ein völlig gutes Ligninschiesspulver aus Werg dar, Mosander aus zerschnittenem Stroh[1], und Baron Wrede[2]) zeigte ein ebenfalls vollkommenes Praeparat vor, welches in einer Lösung von 1 Atom getrocknetem Salpeter und 3 Atomen Schwefelsäure von 1,85 specif. Gewicht hervorgebracht worden war.

L. Svanberg[3] führte an, dass nach seinen Versuchen die Gewichts-Zunahme der Baumwolle bei dieser Verwandlung 70 Procent ausmache, aber Westerling und Staaf[4] hatten sie zu 72,13 bis 72,67 Proc. gefunden, welche Zunahme sich nicht veränderte bei neuer Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Svanberg zog dann daraus den Schluss, dass wenn v. Baumhauer's Formel für das Lignin zu Grunde gelegt wird, in

---

1) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. III, 290.
2) Das. p. 291.
3) Das. p. 322.
4) Das. p. 320.

$C^{24}H^{48}O^{21}$ entweder 4 Atome Wasser gegen 5 Atome Salpetersäure ausgewechselt werden zu $C^{24}H^{34}O^{17} + 5\ddot{\ddot{N}}$, was eine Gewichtszunahme von 70,2 Proc. gibt, oder 3 Atome Wasser gegen 5 Atome Salpetersäure, wonach die Gewichtszunahme 72,2 Proc. und die Formel $C^{24}H^{36}O^{18} + 5\ddot{\ddot{N}}$ wird. Svanberg[1]) hat jedoch späterhin dargelegt, dass man ungleiche Producte erhält, wenn die angewandte Salpetersäure roth und rauchend ist, oder wenn man sie vor der Vermischung mit Schwefelsäure von den niedrigeren Säurestufen durch Kochen befreit hat. Mit der vor der Vermischung mit Schwefelsäure rothen Säure, deren Farbe bei dem Vermischen verschwindet, steigt die Gewichtszunahme auf höchstens 72,8 Proc., aber mit der farblosen Säure auf 76,32 Proc., woraus Svanberg folgert, dass das Baumwolleschiesspulver je nach ungleichen Umständen bald bloss Salpetersäure, bald Salpetersäure und salpetrige Säure enthalte. Das letztere Gemenge wird vorzugsweise gebildet, und wenn man dann in die davon ausgepresste Säure neue Baumwolle einträukt, so erhält man eine Verbindung, deren Gewichtszunahme 76,32 Procent beträgt und welche nur Salpetersäure enthält. Er hat ferner gefunden, dass sich die Schiesswolle bei + 70° in starker Salpetersäure auflöst und dass, wenn man die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt, sich eine, weisse pulverförmige Verbindung daraus niederschlägt, welche weniger, als die ursprüngliche, explodirt, und dem durch Wasser ausgefällten Xyloidin völlig ähnlich ist. Die ausgefällte Verbindung scheint ebenfalls auch verschieden zu sein, je nach

1) Öfver. af K. Vet. Acad. Förhandl. IV, 52.

dem das Aufgelöste nur Salpetersäure oder diese und daneben salpetrige Säure enthalten hatte.

Westerling und Staaf haben durch eine lange Reihe von wohl angestellten Versuchen ausgemittelt, dass sich die Schiesswolle nicht in einer Temperatur unter + 158° entzündet, dass aber die Entzündung zwischen + 158 und + 160° stattfindet.

Cavalli [1]) hatte durch vergleichende Versuche mit Kanonenschiesspulver und mit Schiesswolle in einem Wurfgeschütz, wie es zur Prüfung des Schiesspulvers auf der Aker-Pulvermühle angewandt wird, gefunden, dass die Wurfkraft der Schiesswolle in einem grösseren Verhältnisse steigt, als das angewandte Gewicht davon, so dass von 4, 6 und 8 Grammen der angewandten Schiesswolle die Wurfshöhen sich verhielten = 6,35 : 11,14 : 17,9. Bei einer mittleren Ladung zeigte sich die Wurfshöhe von Schiesswolle 4 Mal grösser als die von einem gleichen Gewicht Kanonenpulver.

Zantedeschi [2]) hat der Academie die Beobachtung mitgetheilt, dass die Schiesswolle beim Erhitzen stark negativ elektrisch wird, und dass dieses allmälig zunimmt, bis sie abbrennt. Einen Augenblick vorher ist der negativ elektrische Zustand sehr stark.

Nachdem ich nun diejenigen Erfahrungen über diese merkwürdige Verbindung angeführt habe, welche bei uns in Schweden gemacht worden sind, will ich anführen, was darüber in anderen Ländern bekannt geworden ist. Vor allen anderen zeichnen sich die von Pelouze darüber angestellten Versuche aus.

Derselbe hatte schon vor mehreren Jahren (Jah-

---

1) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förhl. III, 321.
2) Das. IV, 5.

resb. 1840, S. 437) das Xyloidin analysirt und gezeigt, dass es Salpetersäure enthält = $C^{24}H^{32}O^{16} + 4\ddot{\overline{N}}$, und dass Papier, wenn man es in höchst concentrirte Salpetersäure taucht, sich nach ein Paar Minuten in einen höchst brennbaren Körper verwandelt hat, welchen er mit Xyloidin als identisch betrachtete, und von dem er glaubte, dass er als Zünder in der Feuerwerkerei angewandt werden könne. Dies veranlasste ihn anzunehmen, dass die Schönbein'sche Schiesswolle nichts anderes als das wohl bekannte Xyloidin sei. Aber spätere darüber angestellte Versuche überzeugten ihn bald [1]), dass sie nicht identisch sind, was ihn veranlasste, die Schiesswolle *Pyroxyline* zu nennen, um sie in der Benennung von Xyloïdin zu unterscheiden. (Keiner von diesen Namen dürfte jedoch noch zulässig sein, nachdem es sich gezeigt hat, dass so viele Pflanzenstoffe die Eigenschaft besitzen, Wasser gegen Salpetersäure auszuwechseln, und ich vermuthe, dass man sie in der gewöhnlichen französischen und englischen Nomenclaturweise gegen Nitroamylin, Nitrolignin, Nitrosaccharin, Nitrogummin u. s. w. vertauschen wird).

Er fand, dass Stärke durch Vereinigung mit Salpetersäure im Maximum 38 Proc. an Gewicht zunahm, aber Lignin (Papier) bis zu 70 Procent. Bei einem späteren Versuche fand er [2]), dass 100 Theile bei + 104° bis + 130° getrockneter Baumwolle durch ihre Verwandlung in Schiesswolle 74 bis 76 Procent zunimmt. Durch sorgfältige und oft wiederholte Analysen fand er sie zusammengesetzt aus:

---

1) L'Institut, Nr. 672, p. 381.

2) Chem. Gaz. Nr. 103, p. 56.

	Gefunden im Minimum	im Maximum	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	25,2	25,8	24	25,40
Wasserstoff	2,9	3,2	34	2,99
Stickstoff	12,6	13,0	10	12,34
Sauerstoff	59,3	58,0	42	59,27

$= C^{24}H^{34}O^{17} + 5\ddot{\ddot{N}}$, d. h. gerade eine von den Formeln, welche Svanberg nach der Gewichtszunahme berechnet hat.

Nach Payen's Formel für das Lignin nimmt Pelouze die Zusammensetzung der Baumwolle zu $C^{24}H^{40}O^{20}$ an, woraus folgt, dass das Ligninschiesspulver daraus durch den Austausch von 3 Atomen Wasser gegen 5 Atome Salpetersäure entsteht, und dass 100 Theile Baumwolle 74,9 Proc. an Gewicht zunehmen müssen. Dies scheint also eine völlige Garantie für die Richtigkeit der Formel zu sein. Aber wenn man den Gegenstand genauer überlegt, so scheint doch das Resultat nicht sicher zu sein. Ein Körper, der so leicht, wie dieser, rein erhalten werden kann, gibt bei mehreren Analysen in so geschickten Händen, wie die von Pelouze, keine solche Unterschiede wie $\frac{6}{10}$ Proc. Kohlenstoff, $\frac{3}{10}$ Proc. Wasserstoff und $\frac{4}{10}$ Proc. Stickstoff, sondern diese Ungleichheiten müssen in der Zusammensetzung selbst begründet sein. Pelouze hat nämlich in seinen verschiedenen Versuchen Praeparate analysirt, welche aus der salpetersauren und der salpetrigsauren Verbindung gemengt waren, wodurch die variirenden Resultate der Analysen veranlasst wurden. Für eine solche Kenntniss bleiben noch übrig 1) die Analyse der Baumwolle, um dadurch ihre Formel sicher zu entscheiden, d. h. ob die von Payen, $= C^{24}H^{40}O^{20}$, oder ob die von v. Baumhauer, $= C^{24}H^{42}O^{21}$

richtig ist. 2) die Analyse der Schiesswolle, hervorgebracht mit einer Säure, welche keine Spur von salpetriger Säure enthält, und 3) die Analyse von dem Praeparat, welches aus Schwefelsäure erhalten wird, in welcher man die möglich grösste Menge von salpetriger Säure condensirt hat, und welche also so wenig wie möglich vollkommene Salpetersäure enthält. Die oben angeführten Analysen zeigen jedenfalls, dass der Sauerstoffgehalt in dieser Verbindung hinreichend ist, um bei der Verbrennung keinen kohligen Rückstand übrig zu lassen. Andere Analysen, z. B. von Pettenkofer, Porret und Teschemacher, führe ich nicht an, weil sie offenbar sehr unrichtige Resultate gegeben haben.

In Betreff der chemischen Eigenschaften der Schiesswolle sind folgende Angaben von mehreren Chemikern gemacht worden.

Van Kerckhoff hat angegeben, dass die Schiesswolle nach seinen Versuchen, wenn man sie in einem Glasrohr im Oelbade erhitzt, bei + 131° explodirt, dass sie aber, wenn man sie sehr langsam bis zu + 150° erhitzt und dann in dieser Temperatur erhält, allmälig nitröse Dämpfe abgibt, und wenn man sie dann anzündet, wie Zunder verglimmt. Erhitzt man sie lange Zeit bis zu + 150° und darauf bis zu + 180°, so färbt sie sich gelb und lässt dann beim Verbrennen viel unverbrannte Kohle zurück. Diese Versuche scheinen also auszuweisen, dass sie bei einem Wärmegrade, welcher nicht hinreicht sie zu entzünden, auf die Salpetersäure zersetzend einwirkt, so dass diese ohne Entzündung zerstört und ausgetrieben wird. Die Beschaffenheit des Körpers, welcher bei + 150° zurückblieb, wurde nicht untersucht. Fordos und Gelis haben ausgemittelt, dass die Gase,

welche beim Verbrennen in einem eingeschlossenen Raume hervorgebracht werden, Cyanammonium enthalten, von dem man Spuren von Krystallen in den kaltem Leitungsrohr sieht, und werden die Gase in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, so schlägt sich darin Cyansilber nieder. Die Gase sind im Uebrigen farblos, werden aber in Berührung mit Luft roth und zeigen dadurch einen Gehalt an Stickoxydgas an, dessen Quantität jedoch weit entfernt ist, dem Gehalt an Salpetersäure zu entsprechen. Dumas hat bemerkt, dass die erkalteten Gase sich bei ihrem Ausströmen in die Luft anzünden lassen und mit einer Flamme verbrennen, deren Farbe die Gegenwart eine Cyanverbindung ausweise. Dies erklärt ausserdem die Eigenschaft der Schiesswolle, bei ihrem augenblicklichen Abbrennen eine sehr leuchtende Flamme zu geben. Im Uebrigen hat man unter diesen Gasen Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas und Stickgas angegeben. Porret und Teschemacher geben unter den Verbrennungs-Producten selbst sublimirte, wasserfreie Oxalsäure (?) an. Die Schiesswolle ist unlöslich in Wasser, und sie verändert sich durchaus nicht durch den Einfluss desselben. Im feuchten Zustande lässt sie sich nicht entzünden, aber beim Trocknen wird sie wieder eben so gut erhalten. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls unlöslich. Dagegen hat Richier die Entdeckung gemacht, dass sie sich in essigsaurem Aethyloxyd und in essigsaurem Methyloxyd auflöst, und Pelouze bediente sich derselben, um damit die Reinheit der Schiesswolle zu prüfen, welche er zu seinen Analysen anwandte. Beim Verdunsten des Aethers bleibt sie pulverförmig zurück. Um sie in Pulver zu verwandeln, braucht man sie nur mit ein wenig von einer dieser Aetherarten zu

befeuchten und sie dann in einem Mörser zu reiben. Nach v. Kerckhoff löst sie sich in Schwefelsäure auf; ist diese Säure concentrirt und warm, so wird sie dabei mit starker Gasentwickelung zersetzt. Eine Säure von 1,68 specif. Gewicht löst sie in der Kälte unverändert auf, und selbst eine Säure von 1,46 specif. Gewicht löst sie, wiewohl viel langsamer auf. Dass sie von starker Salpetersäure bei + 70° aufgelöst und durch Wasser unverändert wieder niedergeschlagen wird, wurde bereits angeführt.

Eine Angabe von Porret [1]) über diese Lösung hat sehr das Ansehen einer Uebereilung. Die Lösung wurde abgekühlt und völlig mit kohlensaurem Kali gesättigt, wobei sich die Flüssigkeit durch einen grauweissen Niederschlag verdickte, worin er deutlich viel Salpeter erkannte. Sie wurde mit Wasser verdünnt und der Salpeter durch Krystallisation abgeschieden, so weit dies geschehen konnte. Darauf wurde der Rückstand eingetrocknet, und da er glaubte, dass darin ein neues Alkali enthalten sei, welches er *Oxide of lignea* oder bloss *Lignea* nannte, so versuchte er dieses mit Alkohol oder Aether auszuziehen, was aber nicht glückte, weshalb er es in Wasser löste. Diese Lösung bläuete geröthetes Lackmuspapier, und daraus zieht er den Schluss, dass seine Lignea alkalische Eigenschaften besitze, ungeachtet er selbst angibt, dass die Lösung auch ein wenig kohlensaures Kali enthalten habe. Wurde hyponitrous Oxid, $\dddot{N}$, in diese Lösung eingeleitet, so fiel hyponitrite of Oxide of Lignea, oder regenerirte Schiesswolle nieder. Dieses letzte Factum ist von allen das einzige, welches berücksichtigt zu werden

1) Chemic. Gaz. Nr. 101, p. 28.

verdient, im Fall es richtig beobachtet worden ist, wenn auch dieser Niederschlag nichts anders als Xyloidin war.

Sie löst sich nicht in Ammoniak auf, wie lange man sie auch damit stehen lassen mag, und sehr langsam in kaltem Kalihydrat, aber leicht darin bei + 50° bis + 60°, wie schon oben angeführt worden ist.

Schönbein hat seine Untersuchungen hauptsächlich auf die technische Anwendung der Schiesswolle ausgedehnt. Er taucht die gewaschene und ausgedrückte Schiesswolle in eine schwache Lösung von Salpeter, drückt sie dann schwach aus und trocknet sie. Der Salpeter vermehrt nicht die Triebkraft, aber er bewirkt, dass sich die Schiesswolle beim Laden besser zusammenpackt und sich schwieriger durch den Schlag entzündet. Seine Versuche wiesen folgende Vortheile der Schiesswolle nach: Sie wird nicht durch Wasser zerstört, verunreinigt nicht das Gewehr, welches sich bei 30 bis 40 dicht auf einander folgenden Schüssen gleich rein erhält, und das Gewehr wird nicht angegriffen. Der Schuss gibt keinen sichtbaren Rauch, was beim Kriegsgebrauch, besonders auf Schiffen und in Casematten von unschätzbarer Wichtigkeit ist. In Schiessgewehren und Wurfgeschützen entwickelt sie dieselbe Kraft, wenn man nur ¼ so viel davon an Gewicht, wie von Schiesspulver, anwendet, und beim Sprengen von Felsen bringt sie eine 6 bis 9 Mal so starke Wirkung hervor, wie ein gleiches Gewicht von Sprengschiesspulver. Bei den Versuchen, welche Schönbein mehrere Monate lang in England und in der Schweiz fortsetzte, sowohl mit Handgewehren, als auch mit Kanonen, Wurfgeschützen und beim Sprengen von Felsen, fand kein Unglücksfall statt.

Man hat inzwischen angegeben, dass eine solche Ueberladung mit Schiesswolle, wie man sie gewöhnlich mit Schiesspulver zum Probeschiessen macht, leicht das Schiessgewehr sprengt, was auch mit den oben angeführten Versuchen von Cavalli übereinstimmt, welche darlegen, dass die Triebkraft der Schiesswolle in einem bedeutend grösseren Verhältnisse steigt, wie die davon angewandte Quantität.

Ueber den Preis, zu welchem sie fabricirt werden kann, fehlen bis jetzt sichere Erfahrungen, und er kann nicht eher fest gestellt werden, als bis sie Gegenstand einer fabrikmässigen Bereitung geworden ist, mit aller der Wiederbenutzung der übrig gebliebenen Säure u. s. w., was bei der Fabrication im Grossen eine Hauptsache ist, aber bei der Bereitung im Kleinen selten in Frage kommt. Bei den gemachten Ueberschlägen sieht es jedoch aus, als stehe der Vortheil auch in dieser Beziehung auf der Seite der Schiesswolle.

Halide. In dem fünften Theile der letzten deutschen Auflage meines Lehrbuchs, von dem ich hoffe, dass er noch im Laufe dieses Jahrs erscheinen wird, habe ich unter dem Namen *Halide* verschiedene Klassen von neutralen organischen Zusammensetzungsarten zusammengefasst, welche sich von andern dadurch auszeichnen, dass sie eine durch ein Oxyd völlig neutralisirte Säure enthalten, worin das Neutralisirende nicht Ammoniak ist. Diese Klasse von neutralen Sauerstoffverbindungen hat in allen ihren Abtheilungen die gemeinschaftliche Eigenschaft, dass wenn man die Säure darin an eine stärkere unorganische Base zu binden sucht, die Zersetzung nicht sogleich geschieht, wie in den wahren Salzen, sondern dass sie dazu eine gewisse Zeit und ausserdem die Mitwir-

kung von Wärme erfordert, und dass, wenn sich dann die Säure mit der stärkeren Base vereinigt, der Körper, wodurch sie vorher neutralisirt war, eine Verwandlung erleidet, am gewöhnlichsten durch Incorporation von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bilden, zu einem neuen Körper, der aber zwischen allen diesen Abtheilungen eine gewisse chemische Verwandtschaft zeigt, wie wir sie im Glycerin, dem Amylalkohol, Holzalkohol, Weinalkohol und Aceton finden. Aber zuweilen wird er auch zerstört, wobei er mehrere andere Körper hervorbringt, und es kann als eine Ausnahme angesehen werden, wenn er in einigen Fällen unverändert abgeschieden wird, z. B. der aus einer Abart vom Zimmtöl mit Salpetersäure (Jahresb. 1836, S. 309), wozu noch einige andere seltene Beispiele kommen.

Diese Körper verhalten sich also nicht in allen Beziehungen wie Salze, wiewohl ihre Verbindungsart denselben analog ist. Daher habe ich geglaubt, sie mit dem eigenthümlichen Namen Halide auszeichnen zu müssen, von ἁλς, Salz, und εἰδης, Form.

Zu diesen gehören die vorher angeführten Verbindungen, welche aus Zucker, Gummi, Stärke und Lignin mit Salpetersäure entstehen, ausser einer grossen Anzahl von früher entdeckten neutralen Verbindungen von organischen Körpern mit salpetriger Säure oder Salpetersäure; dahin gehören die fetten Oele und die verschiedenen Aetherarten.

Fette Oele. Baumöl. Diesel[1]) hat folgende Prüfungsmethode des Baumöls auf eine Verfälschung mit Rüböl und Mohnöl angegeben. Reines Baumöl wird durch gewöhnliches

---

1) Archiv d. Pharm. XLVI. 287.

Scheidewasser grün, wenn man eine Drachme davon mit 12 Tropfen Scheidewasser vermischt. Ist es aber mit $\frac{8}{10}$ oder mit mehr Rüböl vermischt, so färbt es sich gelbgrau, welche Farbe bald nachher braun wird, und von Mohnöl wird es gelbweiss, nicht ins Braune übergehend. Nach 12 Stunden geht auch das reine Baumöl in Braun über.

Im Drogueriehandel findet sich schon seit längerer Zeit jedoch noch selten ein Oel, welches Behenöl, Oleum balatinum, genannt, und welches aus den Nüssen von Linne's Guilandina Moringa (den Nuces Behen) erhalten wird. Der Baum hat nachher den Gattungsnamen von Moringa erhalten, in welche Gattung mehrere Species gehören, welche einerlei Oel zu geben scheinen. v. Raders hat in Westindien grosse Parke mit diesem Baum bepflanzen lassen, um dieses Oel in grösseren Quantitäten als Handelswaare zu erhalten, weil es sich lange Zeit erhält, ohne ranzig zu werden, dieselbe Anwendbarkeit, wie Baumöl, hat, und sich auch als ein schmackhaftes Oel zu Speisen anwenden lässt. Dieses Oel ist von Völcker[1]) unter Mulder's Leitung untersucht worden. Es ist farblos oder nur schwach gelb, erstarrt unter + 15°, und ist in der Kälte ganz fest. Es ist geruchlos und hat einen milden Geschmack. Sein specif. Gewicht ist = 0,912. Behenöl.

Es enthält eine, wenn nicht zwei eigenthümliche Stearinsäuren, verbunden mit Lipyloxyd, ausser margarinsaurem und ölsaurem Lipyloxyd.

Wird es durch längeres Kochen mit starkem Kalihydrat in Seife verwandelt, aus dieser Seife die fet-

---

1) Scheikund. Onderzoek. III, 545. Daraus im Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 351.

ten Säuren auf gewöhnliche Weise abgeschieden, und diese nach gehörigem Auswaschen mit siedendem Wasser bei + 15° gut ausgepresst, so scheidet sich die Oelsäure ab, und man erhält vom Gewicht des Oels 17 Procent fester Säuren.

Von diesen löste gewöhnlicher Spiritus im Sieden den grössten Theil auf, mit Zurücklassung einer in stärkerem Alkohol löslichen fetten Säure, deren Quantität zu geringe war, um genauer studirt werden zu können. Sie hatte einen unveränderlichen Schmelzpunkt bei + 83°, und gab bei der einzigen Analyse, zu der ihre Quantität ausreichte, 81,63 Proc. Kohlenstoff und 13,86 Proc. Wasserstoff.

Die beim Erkalten abgesetzten fetten Säuren wurden in stärkeren Alkohol aufgelöst, worauf das, was zuerst daraus anschoss, nachdem die Flüssigkeit gerade erkaltet war, besonders gesammelt wurde. Die darauf folgenden Krystallisationen wurden wieder für sich gesammelt, und diese Behandlung 6 bis 8 Mal fortgesetzt, bis die Säuren getrennt waren, in eine, welche bei + 76° schmolz und zwischen + 70° und + 72° erstarrte, ohne dass sie nach einer neuen Behandlung ihren Schmelz- und Erstarrungspunkt veränderte, und in eine andere, welche zwischen + 59° und 60° schmolz. Die erstere von diesen ist eine dem Behenöl eigenthümliche Säure, welche Behensäure genannt worden ist.

Behensäure. Sie erstarrt zu glänzend weissen Nadeln, welche so hart sind, dass sie zu Pulver zerrieben werden können. Im Allgemeinen ist sie im Ansehen der Talgsäure so ähnlich, dass sie dadurch nicht unterschieden werden können.

Sie wurde analysirt, sowohl in freier Form als auch in Verbindung mit Baryt, Bleioxyd und mit Ae-

thyloxyd, und alle diese Analysen gaben übereinstimmend folgende Zusammensetzung:

	Wasserfrei		Wasserhaltig	
	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff	42	79,538	42	77,375
Wasserstoff	82	12,899	84	12,850
Sauerstoff	3	7,563	4	9,805

Atomgewicht = 3966,72. $C^{42}H^{82}O^{3}$. Die wasserhaltige Säure ist $\dot{H}$ + $C^{42}H^{82}O^{3}$, sie hat 4079,2 Atomgewicht und enthält 2,757 Proc. Wasser.

Ihre Salze sind denen der fetten Säuren im Allgemeinen ähnlich. Das *Natronsalz* schiesst aus einer mässig gesättigten warmen Lösung in Alkohol in Körnern an. Die Salze von Erden und Metalloxyden sind unlöslich.

Die feste Säure, welche zwischen + 59° und 60° schmolz, hatte nach der gehörigen Reinigung von Behensäure alle Eigenschaften der Margarinsäure, und sie zeigte sich auch bei der Analyse damit gleich zusammengesetzt.

Die Oelsäure zeigte dieselbe Veränderlichkeit in der Luft, wie die gewöhnliche. Sie wurde nach den von Gottlieb angegebenen Vorschriften rein dargestellt, analysirt und dabei eben so, wie die Oelsäure zusammengesetzt gefunden.

Eine andere Untersuchung der fetten Säuren des Behenöls ist von Walter [1]) ausgeführt worden, welcher angibt, dass das Oel von Moringa aptera gewonnen werde. Er glaubt darin eine geringe Portion Talgsäure gefunden zu haben, ausser Margarinsäure und einer eigenthümlichen festen Säure, welche er *Acide benique* nennt. Sie ist in Alkohol leichter lös-

1) Compt. rend. XXII, 1143.

lich als Margarinsäure, und sie schiesst nach dieser an, grosse Warzen bildend, welche zwischen + 52° und 53° schmelzen. Er fand sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,3	30	74,425
Wasserstoff	12,3	58	12,365
Sauerstoff	13,4	4	13,210

= $\dot{H}$ + $C^{30}H^{56}O^{5}$, welche Zusammensetzung durch die Analyse der Aethyloxyd-Verbindung weiter bestimmt wurde.

Die flüssige Säure hält er ebenfalls für eine ganz eigenthümliche Säure, welche er *Acide moringique* nennt. Sie hatte 0,908 specif. Gewicht bei + 12°, erstarrte bei 0° krystallinisch, und war sehr leicht löslich in Alkohol. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,02	30	75,044
Wasserstoff	11,80	56	11,636
Sauerstoff	31,18	4	13,320

was auf den Grund der Analyse der Aethyloxydverbindung $\dot{H}$ + $C^{30}H^{54}O^{5}$ gibt.

In Zukunft wird es sich ausweisen, ob Moringa aptera so ganz von denen von Moringa oleïfera abweichende Säuren enthält.

Palmitonsäure. Aus Fremy's Versuchen ist es bekannt, dass die Palmstearinsäure (Palmitinsäure), wenn man sie bei + 250° bis + 300° geschmolzen erhält, dann nach dem Erkalten nicht mehr krystallinisch erstarrt, und dass sie, wenn man sie aus Alkohol umkrystallisirt, in Körnern anschiesst. Diese Säure ist von Schwarz [1]) untersucht worden, unter der Leitung von Heintz.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 58.

Sie ist nicht, wie Fremy vermuthete, in ihrer Zusammensetzung unverändert geblieben, sondern sie hat durch Oxydation von 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atomen Wasserstoff auf Kosten der Luft eine Veränderung erlitten.

Diese Säure wird zur fabrikmässigen Bereitung einer Art von Stearinlichtern angewandt, und sie entsteht sowohl bei dem für das Palmöl angewandten Bleichungsprocess als auch durch die Umschmelzung für die Bereitung der Lichter. Schwarz erhielt sie zuerst aus der zu diesen Lichtern angewandten Säure, aber er bereitete sie nachher dadurch, dass er reine Palmstearinsäure einer Temperatur von + 250 bis + 300° aussetzte.

Sie wurde darauf durch wiederholte Umkrystallisirungen aus Alkohol gereinigt. Er hat sie Palmitonsäure genannt.

Sie besitzt folgende Eigenschaften: Sie schiesst aus Alkohol in Gestalt einer weissen, matten, körnigen Masse an, ist geschmack- und geruchlos, und röthet Lackmuspapier. Ihr Erstarrungspunkt ist + 51°, und sie erstarrt zu einer amorphen, trüben, welligen Masse, die auf dem Bruche etwas Faseriges zeigt. Sie lässt sich überdestilliren, wobei sich aber ein geringer Theil in öląhnliche Producte verwandelt, von denen sie durch Alkohol gereinigt werden kann. Sie ist in Alkohol und in Aether auflöslich, mehr in der Wärme als Kälte.

Schwarz hat eine grosse Menge von Analysen der wasserhaltigen Säure und ihrer Salze mit sehr wohl übereinstimmenden Resultaten ausgeführt, von denen ich nur die des palmitonsauren Aethyloxyds anführen will, weil sie gleichzeitig die Frage über

die Zusammensetzung und das Atomgewicht der Säure entscheidet. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,991	75,755	35	75,812
Wasserstoff	12,692	12,621	70	12,635
Sauerstoff	11,317	11,624	4	11,553

$= C^4H^{10}O + C^{31}H^{60}O^3$. Die wasserfreie und die wasserhaltige Säure besteht dann aus (C = 75,12 und H = 12,48):

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff	31	77,543	31	74,744
Wasserstoff	60	12,467	62	12,417
Sauerstoff	3	9,990	4	12,839

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist 3003,12, das der wasserhaltigen = 3115,6, und diese enthält 3,62 Proc. Wasser.

Die Salze dieser Säure mit Alkalien haben wenig Neigung zu krystallisiren, sondern bilden gelatinöse Massen, welche leicht einen Ueberschuss an Säure aufnehmen. Eigentliche saure Salze suchte Schwarz jedoch nicht hervorzubringen und zu studiren.

Sie wird sehr schwierig durch Salpetersäure zersetzt, mit den gewöhnlichen Producten der Einwirkung dieser Säure, aber was nach einer mehrtägigen Wirkung einer Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in der Wärme noch übrig bleibt, ist ganz unveränderte Palmitonsäure.

Schwarz hat auch die Palmstearinsäure und zweifach-palmstearinsaures Aethyloxyd analysirt, und seine Resultate stimmen mit denen von Fremy und Stenhouse überein. Was die Untersuchung der Aethyloxydverbindung betrifft, so will es den An-

schein haben, als habe er dieselbe Verbindung analysirt, welche Fremy als neutral beschrieben hat. Schwarz betrachtet sie als $(C^4H^{10}O + C^{52}H^{62}O^3) + (\dot{H} + C^{52}H^{62}O^3)$.

Oelsäure mit Salpetersäure.

Ich führte im vorigen Jahresberichte an, dass Redtenbacher die flüchtigen Säuren untersucht hat, welche gebildet werden, wenn man Oelsäure und Salpetersäure zusammen destillirt. Diese wichtige Arbeit ist nun publicirt worden [1], und ich darf in Betreff der Einzelheiten auf die Abhandlung verweisen, indem es hier zu weitläufig werden würde, wenn ich die Versuche vollständig anführen wollte, wie die verschiedenen Säuren von einander getrennt und in Betreff ihrer Natur und Zusammensetzung erkannt wurden.

Künstliches Kautschuck aus Leinöl und anderen trocknenden Oelen.

Bekanntlich werden Leinöl und trocknende Oele im Allgemeinen, wenn man sie in einem offenen Gefässe anhaltend gelinde kocht, in eine klebrige und zähe Masse verwandelt, welche man als Vogelleim anwendet.

Wird diese Masse am Ende des Kochens vom Feuer entfernt und, wie bei der Bereitung der Buchdruckerschwärze, angezündet und der dann zurückbleibende klebrige und consistente Rückstand anhaltend mit Wasser gekocht, dem Salpetersäure zugesetzt worden ist, so verwandelt er sich allmälig in einen nicht klebrigen, elastischen kautschuckähnlichen Körper.

L. E. Jonas [2], welcher dieses Verhalten beobachtet und untersucht hat, gibt darüber an, dass das Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt werden muss, damit

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 41.
2) Archiv d. Pharm. XLVI, 159.

die Salpetersäure zu einer energischeren Einwirkung concentrirt wird. Während dieses Kochens riechen die Dämpfe nach Acrol. Wenn sich das Oel in eine pflasterähnliche Masse verwandelt hat, welche nicht mehr an die Finger klebt, so wird das saure Wasser abgegossen, dessen Bestandtheile nicht untersucht wurden, und die Masse mit lauwarmem Wasser geknetet, bis alle Säure daraus entfernt worden ist. Nachdem sie dann durch gelindes Erhitzen von Wasser befreit worden ist, bildet sie einen elastischen Körper von brauner Farbe, der sich ganz so wie Kautschuck verhält, welcher aber nicht schmilzt, sondern beim Erhitzen zersetzt wird.

Wiewohl ihre Oberfläche nicht klebend ist, so ist doch eine frische Schnittfläche so klebend, dass die Stücke wieder zusammenhaften, ganz so wie dies beim Kautschuck der Fall ist. Sie ist unlöslich in Wasser und in wasserfreiem Alkohol. In Aether, welcher frei von Alkohol und von Wasser ist, quillt sie zuerst auf, und löst sich dann in einer grösseren Menge davon auf. Diese Lösung ist jedoch nicht klar, was einen eingemengten, in Aether nicht auflöslichen Körper anzeigt. Wird die Lösung mit Alkohol vermischt, so schlägt sie sich mit ihren früheren Eigenschaften daraus wieder nieder, aber weniger gefärbt und mehr dem natürlichen Kautschuck ähnlich. Sie löst sich in Schwefelkohlenstoff, aber ebenfalls, wie in Aether, mit einem Rückstande, durch welchen die Lösung emulsionsähnlich aussieht. In reinem harzfreiem Terpenthinöl quillt sie zuerst auf und dann wird sie aufgelöst; nach dem Verdunsten desselben bleibt sie mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder zurück. In Petroleum quillt sie auf, ohne aufgelöst zu werden.

Beim Kochen mit einer starken Lauge von kaustischem Kali vereinigt sie sich mit dem Kali, aber ohne dass sie sich in der stark alkalischen Flüssigkeit auflöst. Wird aber diese abgegossen und durch warmes Wasser ersetzt, so löst sich in diesem die Kaliverbindung auf. Wird die Lauge mit Wasser verdünnt, so trübt sich die Masse und diese wird aufgeschlämmt, aber sie löst sich in einem grösseren Zusatz von Wasser ganz auf. Säuren fällen aus dieser Lösung wieder einen harzartigen, elastischen Körper aus. In einer Lösung von Kali in Alkohol löst sie sich leicht auf, und Säuren scheiden sie daraus wieder ab. Durch ihr Verhalten gegen Kali unterscheidet sie sich vom natürlichen Kautschuck.

Dieser Körper wird nicht bloss von Leinöl erhalten, sondern auch von anderen trocknenden Oelen, z. B. von Wallnussöl, Hanföl, Fischthran, Mohnöl, aber diese geben davon um so weniger, je weniger stark sie trocknend sind. Leinöl und Wallnussöl geben 8 Mal mehr als Mohnöl.

Wenn man Schwefelbalsam aus 2 Theilen Leinöl und 1 Theil Schwefel bereitet, und am Ende des Kochens nicht die Temperatur vermindert, so verwandelt sich die ganze Masse in einem Augenblick in einen gelatinösen Körper, welcher dem so eben angeführten Kautschuck sehr ähnlich ist. Er ist dann unbrauchbar. Kocht man ihn mit sehr verdünnter Salpetersäure, so oxydirt sich der Schwefel allmälig zu Schwefelsäure, mit Zurücklassung einer ziegelrothen Masse, welche sich zerdrücken lässt und welche ihre Elasticität verloren hat.

Fettes Oel aus Mutterkorn.

Bonjean [1]) hat in dem Mutterkorn, Secale cor-

1) Traité théorique et practique de l'ergot de Seigle, par J. Bonjean, Turin, Bomba et succes. 1845, p. 61.

nutum, ein fettes Oel von eigner und merkwürdiger Art gefunden. Man zieht zu Pulver geriebenes Mutterkorn mit Aether aus, so lange dieser noch etwas daraus auflöst, und überlässt die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei sie zuletzt zwei übereinander gelagerte Flüssigkeiten zurück lässt, von denen die obere gelb und die untere braun ist. Die obere enthält das Oel und wird von der unteren abgeschieden. Sie ist citronengelb, riecht durchdringend, enthält Aether, einen riechenden Stoff und ein wenig von dem Harz der unteren Schicht, wovon sie durch Schütteln mit Alkohol abgeschieden wird. Man erhält sie dann farblos und geruchlos. Das zurückbleibende Oel ist dickflüssig, farblos, schmeckt fade, erregt aber im Schlunde ein Brennen. Es hat 0,94 specif. Gewicht, ist unlöslich in Alkohol, selbst in siedendem und wasserfreiem. Es wird leicht verseift, aber die Verseifungs-Producte wurden nicht studirt. Eingenommen wirkt es wie ein Gift, und es ist die Ursache der giftigen Wirkungen, welche von dem Mutterkorn hervorgebracht werden, wenn man es in einer grossen Dosis einnimmt. Es verändert sich leicht durch Wärme, und nachdem man es einer Temperatur von + 100° ausgesetzt hat, hört es schon auf giftig zu sein, und bei + 150° verwandelt es sich in dasselbe Harz, welches die untere Schicht des Aetherextracts bildet. Die giftige Eigenschaft scheint einem gewissen in dem Oele aufgelösten Körper anzugehören, vielleicht einer Lipyloxydverbindung von einer flüchtigen Säure, da die Portion Oel, welche aus dem Mutterkorn kalt ausgepresst werden kann, ohne die Anwendung von Aether, nicht giftig ist. Ein Pfund Mutterkorn liefert 5 — 6 Unzen von dem giftigen Oele, zu dessen Ausziehung 4 Pfund

Aether erforderlich sind. Bei der Aufbewahrung des Mutterkorns geht das Oel allmälig in Harz über, und daher gibt es mit Aether um so weniger Oel, je mehr es von dem Harze enthält, welches nicht giftig ist, ohne dass das Mutterkorn jedoch nach der Aufbewahrung von ein Paar Jahren eine bemerkenswerthe Verminderung in seinen eigentlich medicinischen Wirkungen erleidet, welche einem anderen Bestandtheil (S. weiter unten Ergotin) angehören. Bonjean stellte zwei Portionen Mutterkorn in besonderen Schalen in einen Backofen, nachdem das Brod daraus weggenommen war, die eine Portion trocken und die andere mit Wasser durchfeuchtet. Nach dem Erkalten des Ofens wurden beide mit Aether untersucht. Das trocken eingesetzte gab Oel und Harz und das durchfeuchtet hineingestellte gab nur Harz aber kein Oel. Diese Neigung zur Verwandlung in Harz durch Einwirkung feuchter Wärme weist aus, dass dieses Oel eine ganz eigenthümliche fette Säure und vielleicht auch eine andere Basis als Lipyloxyd enthalten muss. Ich mache daher die Chemiker auf diesen Gegenstand aufmerksam, da die Untersuchung desselben interessante Resultate geben kann.

Der harzähnliche Körper, welcher ausser dem Oel aus der Aetherlösung erhalten wird, ist weich, in Masse braunroth, in dünnen Schichten citronengelb. Er hat einen durchdringenden Geruch und widrigen Geschmack, löst sich ziemlich leicht in Alkohol von 0,845 und noch leichter in Aether. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser unverändert wieder niedergeschlagen, mit demselben Geruch und Geschmack. Frisches Mutterkorn gibt davon nur 2½ Procent, aber altes gibt viel mehr. Es ist, wie schon angeführt wurde, nicht gif-

tig. Die Natur dieses Harzes verdient ebenfalls genauer studirt zu werden.

Glycerin. Rochleder [1]) hat folgende Methode zur Bereitung von Glycerin aus Ricinusöl angegeben. Man löst das Oel in wasserfreiem Alkohol und leitet trocknes Salzsäuregas in die Lösung. Der Alkohol wird durch die Salzsäure so katalysirt, dass Aethyloxyd entsteht, welches sich mit den fetten Säuren vereinigt, während das Lipyloxyd auf Kosten des aus dem Alkohol abgeschiedenen Wassers in Glycerin verwandelt wird. Wird das Oel dann mit Wasser geschüttelt, so löst sich das Glycerin darin auf, ausser Salzsäure, einem Theil von dem neu gebildeten Aether und dem Ueberschuss von Alkohol, während der grösste Theil von den Aetherarten und noch unverändert gebliebenes Oel abgeschieden werden. Wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, so zieht man die Wasserlösung mit einem Heber ab, und verdunstet sie. Alkohol und Salzsäure sind dabei weggegangen. Der am Ende zurückgebliebene Syrup wird mit Aether geschüttelt, welcher die Aetherarten und fetten Säuren auszieht, welche sich darin aufgelöst hatten, worauf der Syrup nach stärkerem Concentriren ein schwach gelbliches Glycerin zurücklässt.

Glycerin-Weinsäure und Glycerin-Traubensäure. Ich [2]) habe gezeigt, dass wenn man Glycerin, welches bei + 120° von Wasser befreit worden ist, mit der doppelten Gewichtsmenge Weinsäure oder fatiscirter Traubensäure vermischt, und das Gemische auf + 150° oder dieser Temperatur nahe erhitzt, die Säure anfängt sich mit Brausen darin aufzulösen, und dieses Brausen, welches nur durch weggehende Was-

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 261.
2) Öfver. af K. Vet. Acad. Förh. IV, 4.

serdämpfe verursacht wird, dauert so lange fort, bis sich die Säure aufgelöst hat, wo es dann aufhört. Dabei entwickelt sich 1 Atom Wasser aus dem Glycerin und 1 Atom Wasser aus der Säure, während zweifach-weinsaures oder traubensaures Glycerin entsteht, bestehend aus 1 Atom weinsaurem oder traubensaurem Glycerin und 1 Atom wasserhaltiger Säure. Nach dem Erkalten ist es ein halbweicher Körper, welcher schwierig Eindrücke annimmt, völlig durchsichtig ist, aber von der Hitze eine bräunliche Farbe hat. Bei 0° ist er hart und bei + 25° lässt er sich wie geschmolzenes Glas in Fäden ausspinnen, aber in der Luft zerfliesst er. Die Auflösung davon in Wasser löst frisch gefällten kohlensauren Kalk mit Brausen auf. Wird die Lösung, ehe sie völlig gesättigt ist, filtrirt und dann mit Alkohol vermischt, so erhält man einen farblosen Niederschlag, welcher bald zusammenklebt, und welcher in wenig Wasser gelöst beim Verdunsten in gelinder Wärme ein vollkommen farbloses, durchsichtiges, und wie Glas klares Salz zurücklässt, welches in der Luft nicht feucht wird. Es besteht aus 1 Atom weinsaurer oder traubensaurer Kalkerde und 1 Atom weinsaurem oder traubensaurem Glycerin. Beide sind einander vollkommen ähnlich. Mit Alkalien bildet es ebenfalls amorphe Salze, welche nicht durch überschüssige Säure gefällt werden und sich nicht in Alkohol auflösen. Ein Ueberschuss an Base zersetzt das Salz in gelinder Wärme sogleich und scheidet das Glycerin ab.

Terpenthinöl-Hydrat.

Ich führte im Jahresberichte 1843, S. 293, Versuche von **Wiggers** an, durch welche er zeigte, dass man mit Leichtigkeit den krystallinischen Körper in grösserer Menge erhalten kann, welcher sonst nur zufällig und in geringer Quantität aus Terpenthinöl

bei langer Aufbewahrung erhalten wurde, wenn man ein Gemische von dem Oel mit Alkohol und Salpetersäure auf einander einwirken lässt. Wiggers fand ihn nach der Formel $C^{20}H^{40}O^{4}$ zusammengesetzt. Im Jahresberichte 1845, S. 477), wurde angegeben, dass Wiggers Angaben von Deville richtig gefunden worden sind, und dass dieser denselben Körper auch aus Cedro- und Bergamottöl erhalten hat. Derselbe fand ihn aus $C^{20}H^{44}O^{6}$ zusammengesetzt. Und endlich bestimmte Rammelsberg (Jahresb. 1846, S. 606) die Krystallform dieses Körpers, welche ein rhombisches Prisma von dem sogenannten ein und einachsigen System ist.

Wiggers[1]) hat nun eine neue Untersuchung dieses Körpers, welchen man *Terpenthincampher* nennt, angestellt. Die Benennung ist nicht annehmbar, weil der Körper nichts Anderes gemeinschaftlich mit Campher hat, als dass beide krystallisiren können, und weil er eben so wenig ein campherartiger Körper wie ein Hydrat von Terpenthinöl ist. Er muss einen neuen Namen erhalten, und bis auf Weiteres einen solchen, welcher auf nichts anderes als auf den Ursprung desselben hinweist, und welcher dann zu einem Synonym wird, wenn ihm mit Sicherheit ein rationeller Name gegeben werden kann. Ich will daher vorschlagen, ihn ganz einfach *Terpin* zu nennen, wovon ich nun hier Gebrauch machen will.

Er wird am vortheilhaftesten erhalten, wenn man 8 Theile Terpenthinöl, 2 Th. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht und 1 Theil 80procentigen Alkohol in einer Flasche vermischt und wohl durch einander schüttelt. Nach einer Weile scheidet sich das Oel

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 247.

von der Säure und dem Alkohol wieder ab, worauf man sie von Neuem durchschüttelt, und so lässt man das Gemisch stehen, indem man es von Zeit zu Zeit wieder durchschüttelt, etwa 2 bis 3 Tage oder so lange, bis man sieht, dass im Laufe des ruhigen Stehens während einer Nacht der neue Körper angefangen hat sich abzusetzen. Dann lässt man das Gemische ohne wieder durchzuschütteln ganz ruhig stehen, in einer Temperatur von + 20° bis + 25°. Während der ersten 14 Tage geht die Bildung rasch vor sich und diese findet immer in der Berührungsfläche zwischen dem Oel und der sauren Flüssigkeit statt. Das Terpin bildet Krusten, welche wenn sie eine gewisse Grösse erreicht haben, in der sauren Flüssigkeit niedersinken und darauf allmälig durch neue ersetzt werden. Diese Krystallkrusten werden von kleinen, zusammengewachsenen Krystallen ausgemacht. Lässt man die Flasche stehen, so fährt die Bildung des Terpins auch noch 5—6 Monate lang fort, aber sie geschieht dann sehr langsam, wogegen aber die Krystalle um so grösser und regelmässiger werden.

Wiggers fand, dass die Bildung bedeutend beschleunigt werden kann, wenn man das Gemisch höchstens $\frac{1}{4}$ Stunde lang dem Sonnenschein aussetzt. Aber als er es 3 Stunden lang im Sonnenscheine hatte stehen lassen, war alles bereits gebildete Terpin wieder verschwunden, und er konnte darauf aus demselben nichts wieder erhalten, selbst nach 6 Monate langem Stehen. Dies scheint hier, gleichwie mit dem Chlor, einen höheren Grad von Katalyse auszuweisen, wodurch das Product in der Flüssigkeit oder in dem Oele löslich wird, und es ist in der That zu bedauern, dass beide nicht genauer untersucht wurden.

Die Quantität des Terpins wird niemals gross. Wiggers bekam aus 1 Pfund Oel nach Verlauf eines Jahrs 1 Unze Terpin. Er führt sehr wichtige Gründe für die Ansicht an, dass das Terpenthinöl, welches mit Salzsäure die krystallisirende campherähnliche Verbindung gibt, der Körper ist, welcher das Terpin hervorbringt, während dagegen der andere Theil davon wohl auch auf ähnliche Weise durch die Salpetersäure verwandelt werden dürfte, aber zu einem Product, welches in dem Oele oder vielleicht auch einem Theil nach in der sauren Alkoholflüssigkeit aufgelöst bleibt. Die Bestätigung dieser Ansicht ist von so grosser Wichtigkeit für die Lehre von den flüchtigen Oelen im Allgemeinen, und besonders von den nicht sauerstoffhaltigen, dass die Wissenschaft diesem jungen und verdienstvollen Chemiker sehr verbindlich sein würde, wenn er die Portionen von Terpenthinöl, welche er von den vielen Bereitungen des Terpins noch übrig haben muss, untersuchen wollte, ob sich diese Ansicht dabei bestätigt, so wie auch die Eigenschaften und Zusammensetzung des Körpers, welcher zugleich mit dem Product von der Einwirkung der Salpetersäure im Sonnenschein gebildet wird, und vielleicht immer, aber in geringerer Menge, wodurch er die ungleichen Quantitäten veranlasst, welche von dem krystallisirten Körper erhalten werden.

Das Oel, welches auf der Flüssigkeit schwimmt, worin sich das Terpin abgesetzt hat, ist braun, und enthält wahrscheinlich gleichzeitige Nebenproducte, vielleicht so wohl aus dem Oel als auch aus dem Alkohol.

Die Wirkung der Salpetersäure ist hier eine rein katalytische; sie wird dabei nicht zersetzt, und Schwe-

felsäure, Salzsäure, selbst Essigsäure bewirken dieselbe Verwandlung des Terpenthinöls, wiewohl viel langsamer als Salpetersäure. Gemische von Oel mit Salpetersäure und Alkohol nach anderen Verhältnissen gaben in keinem Fall ein so gutes Resultat, wie das oben angeführte.

Das erhaltene Terpin ist gelb, zuweilen bräunlich. Die Reinigung von dem Färbenden geschieht auf die Weise, dass man es, nachdem es einige Tage lang auf von Zeit zu Zeit gewechseltem Löschpapier gelegen hat, in einem Kolben in einer dazu erforderlichen grösseren Quantität Wassers auflöst, indem man es damit bis zum Sieden erhitzt und öfter umschüttelt. Hat es sich dann aufgelöst, so wird etwas Thierkohle zugesetzt und das Sieden fortgesetzt, bis die Lösung farblos geworden ist. Sie wird dann siedend filtrirt, worauf das Terpin beim Erkalten in farblosen, prismatischen Krystallen daraus anschiesst. Diese Krystalle wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	63,315	63,25	20	63,207
Wasserstoff	11,555	11,56	44	11,551
Sauerstoff	25,130	25,19	6	25,242

Diese Resultate stimmen völlig mit denen von Deville überein.

Werden die Krystalle erhitzt, bis zu welchem Wärmegrade ist nicht angegeben worden, so schmelzen sie, geben viel Wasser ab, und darauf erstarren sie zu einer milchweissen, undeutlich krystallinischen Masse, und diese wurde dann zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	69,565	69,614	20	69,814
Wasserstoff	11,712	11,635	40	11,598
Sauerstoff	18,723	18,743	4	18,588

Setzt man sowohl die erstere als auch die letztere Verbindung der Einwirkung eines Stroms von Salzsäuregas aus, so wird das Gas mit einer solchen Heftigkeit absorbirt, dass wenn der Gasstrom stark ist, sich die Masse bis zum Schmelzen erhitzt. Aber um die Sättigung mit Salzsäuregas zu vollenden, muss zuletzt die Masse von Aussen schwach erwärmt werden. Man hat dann in dem Gefässe zwei Schichten, wovon die untere mit Salzsäuregas gesättigtes Wasser ist, die obere dagegen ein ölartiges Liquidum, welches, wenn das Terpin rein war, völlig farblos ist. Dieses wird durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit und darauf mit Wasser destillirt, mit dessen Dämpfen es dann übergeht, in Gestalt eines farblosen, dünnflüssigen, flüchtigen Oels, welches von Wasser dadurch befreit wird, dass man es über Chlorcalcium stehen lässt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,87	68,96	20	69,646
Wasserstoff	10,11	10,02	34	9,834
Chlor	19,72	—	2	20,520.

Wird Terpin mit concentrirter Salzsäure destillirt, so erhält man denselben Körper, wiewohl es wiederholter Destillationen damit erfordert, um völlig verwandelt zu werden.

Wird dagegen das Terpin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure destillirt, so bildet sich kein Jodür; es geht dabei ein ölartiger Körper mit den Wasserdämpfen über, aber dieser enthält kein Jod, und nachdem er mit Wasser destillirt und und über Chlorcalcium getrocknet worden war, wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	83,03	82,65	20	82,797
Wasserstoff	11,70	11.58	34	11,692
Sauerstoff	5,27	5,77	1	5,511

In Betreff der Frage, welchen Begriff man sich nach diesen Analysen von der Zusammensetzung der analysirten Körper zu machen hat, so findet es Wiggers als am wahrscheinlichsten, dass sie einen allen gemeinschaftlichen Kohlenwasserstoff = $C^{20}H^{32}$ enthalten, verbunden mit 1, 4 und 6 Atomen Wasser, und in der Chlorverbindung mit 1 Atom Salzsäure, also: $C^{20}H^{32} + \dot{H}$, $4\dot{H}$ und $6\dot{H}$, oder HCl.

Im Jahresberichte 1842, S. 335, stellte ich nach den ersten Versuchen von Wiggers die Ansicht auf, dass die Chlorverbindung ein Chlorür von $C^{20}H^{34}$ sei, und die krystallisirende Verbindung das Hydrat von einem Oxyd, dessen Zusammensetzung sich nach der einen Analyse, welche damals mitgetheilt wurde, nicht sicher bestimmen liess. Wiggers führt nun an, dass für die Annahme einer Verbindung von $C^{20}H^{32}$, wie es ihm schien, „durchaus kein Grund" vorhanden sei. Darüber können die Ansichten getheilt sein, und ich habe davon eine ganz andere Meinung. Hydrate von einem Kohlenwasserstoff sind, so weit mir bekannt ist, unbekannt, und Wiggers Ansicht wird also durch keine Analogie unterstützt. Dagegen ist es bekannt, dass Salzsäure mit organischen Oxyden neutrale Verbindungen eingeht, und dass wenn man die neutrale Verbindung untersucht, der Wasserstoff der Säure den Sauerstoff aus dem Oxyd weggenommen hat, und dass das Chlor mit einem nicht oxydirten Körper in Verbindung geblieben ist, so dass dieser also nicht mehr Salzsäure, sondern ein Chlorür von einem zusammengesetzten

Radical enthält. Dies steht in völliger Harmonie mit der Einwirkung der Salzsäure auf oxydirte Körper, sowohl organischen als auch unorganischen Ursprungs, und Beispiele dafür sind zu wohl bekannt, um hier noch der Nachweisung zu bedürfen. Fügt man noch hinzu, dass Salzsäure niemals in neutrale Verbindungen eintritt, sondern dass diese, wenn jener darin als Salzsäure enthalten ist, immer sauer sind, so kann man die Ansicht, dass die mit Salzsäure aus dem Terpin entstandene Verbindung ein Chlorür sei, als völlig eben so bewiesen ansehen, wie die dass Kochsalz ein Chlorür ist.

Gehen wir von diesem ziemlich zuverlässigen Satz aus, so folgt die Zusammensetzung der übrigen Verbindungen von selbst. $C^{20}H^{34}$ gibt nämlich mit 1 Atom Sauerstoff das Oxyd $C^{20}H^{34}O$, und dieses vereinigt sich mit 3 und mit 5 Atomen Wasser in den krystallisirten Hydraten. Durch diese Ansicht gehen die Verbindungen des Terpins zu einer weit interessanteren Art über.

Sassafrasöl. Ich führte im Jahresberichte 1846, S. 609, St. Evre's Untersuchung des Sassafrasöls an. Den mitgetheilten Erfahrungen hat er [1]) jetzt noch folgende hinzugefügt. Wird Sassafrasöl mit Phosphorsuperchlorid vermischt, so entsteht eine heftige Einwirkung, bei der sich eine Menge Salzsäuregas entwickelt. Wird das Gemische destillirt, so geht bei + 238° ein ölartiges Liquidum über, welches Phosphorsuperchlorür aufgelöst enthält, von dem es durch Behandeln mit Wasser befreit wird. Darauf wird es getrocknet und über Bleioxyd rectificirt. Dieses ölähnliche Liquidum besteht nach seiner Analyse aus

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 315.

$C^{10}HCl^9O^2$, eine unwahrscheinliche Formel, welche ausweist, dass die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor noch nicht vollendet war, und dass es $C^{10}Cl^{10}O^2$ gegeben haben würde, was wohl eine Verbindung von Oxal-Oxychlorür mit Oxalchlorid sein dürfte $= 2(\dot{C} + CCl) + CCl^5$.

Schwefligsaures Gas wird, wenn man es in Sassafrasöl leitet, absorbirt, wodurch sich das Oel zuerst gelb färbt, worauf die Masse anfängt Wärme zu entwickeln und eine orangegelbe Farbe zu bekommen. Zuletzt theilt sie sich in zwei getrennte Schichten, von denen die obere von noch unverändertem Sassafrasöl ausgemacht wird. Aber die untere ist ein Verwandlungsproduct, welches nach seiner Analyse aus $C^{10}H^{10}O^5$ bestehen soll. Die Quelle, woraus ich diese Angaben entnommen habe, gibt nicht an, wie es von schwefliger Säure und Schwefel gereinigt wurde, und welche Eigenschaften es besitzt. Es muss flüchtig sein, weil sein specif. Gewicht in Gasform 6,41 ist. Wenn sich alle 23 einfachen Volume zu 2 Volumen condensirt haben, so wiegt es nach der Rechnung 6,154.

Lässt man das schwefligsaure Gas noch länger einwirken, so erhält man eine schwefelhaltige Verbindung, welche aus $C^{20}H^{20}SO^2$ besteht, und welche demnach ein Oxysulfuret sein könnte $= C^{10}H^{10}S + C^{10}H^{10}O^2$. Das specif. Gewicht derselben in Gasform ist $= 5{,}39$. Wenn sich die einfachen Volume darin zu 4 condensirt haben, so wiegt es nach der Rechnung 5,604.

Winckler[1]) gibt an, dass Sadebaumöl, wenn man es in seiner gleichen Gewichtsmenge concentrir- Sadebaumöl.

---

1) Buchn. Rep. XLII, 330.

ter Schwefelsäure auflöst, und die Lösung mit Kalkhydrat und Wasser destillirt, ungefähr $\frac{1}{8}$ seines Gewichts von einem flüchtigen Oel gibt, welches in Betreff des Geruchs und der Eigenschaften nicht von Oleum thymi unterschieden werden kann.

Fenchelöl mit Chromsäure.

Ich führte im Jahresberichte 1844, S. 407, an, dass Persoz durch Behandlung des Fenchelöls, Anisöls und Sternanisöls mit einem Gemisch von Schwefelsäure und zweifach-chromsaurem Kali, ausser Essigsäure, zwei neue, in Wasser wenig lösliche Säuren erhalten zu haben glaubte, von denen er die eine *Umbellinsäure* und die andere *Badiansäure* nannte, und welche er durch die grössere Leichtlöslichkeit der letzteren in Aether von einander trennte. Hempel [1]) hat unter Liebig's Leitung diese Versuche wiederholt und hat gefunden, dass dabei Essigsäure, vielleicht eine Spur Campher, und eine bei der Destillation mit Wasser nicht flüchtige Säure gebildet werden, welche letztere nach der Abscheidung alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Dragonsäure (Anissäure) besitzt. Er konnte nicht zwei Säuren erkennen. Die, welche er bekam, war schwer löslich in Aether.

Nach einer Mittheilung von Persoz haben wir über die von ihm angegebenen Säuren weitere Untersuchungen zu erwarten.

Festes flüchtiges Oel der Fliederblumen.

Müller [2]) hat gefunden, dass wenn man frische, getrocknete Fliederblumen mit Wasser destillirt, ein durch ein flüchtiges Oel gelb gefärbtes Wasser übergeht, und dass beim Aufkochen der Flüssigkeit in der Destillirblase, ehe noch Wasser anfängt conden-

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 104.
2) Archiv d. Pharm. XLVI, 153.

sirt zu werden, ein gewisser Theil dieses Oels gasförmig durch das Kühlfass hervordringt, den Geruch der Blumen sehr stark verbreitet, und beim Einathmen betäubend wirkt.

Das destillirte Wasser, welches darauf folgt, ist gelb, aber es wird blasser in dem Maasse, wie sich der Gehalt an Oel darin vermindert. Aus dem damit gesättigten Wasser scheidet sich das aufgelöste Oel in gelben Flocken ab. Kochsalz vermehrt, wenn man es darin auflöst, die Abscheidung von diesen gelben Flocken. Aether löst aus dem Wasser, wenn man es damit schüttelt, das Oel auf, wobei das Wasser seine Farbe und seinen Fliedergeruch verliert. Der Aether dagegen nimmt eine gesättigt gelbe Farbe an und lässt beim freiwilligen Verdunsten das Aufgelöste in Gestalt von gelben Krystallschuppen zurück, welche einen betäubenden Fliedergeruch haben. Werden die aus dem Wasser gefällten gelben Flocken auf ein Filtrum genommen, so gehen sie zu 3 bis 4 Linien breiten Krystallblättern zusammen. Das eigenthümliche Stearopten ist in Alkohol löslich und schiesst daraus in Blättern an. Es löst sich in einer Lösung von kohlensaurem Kali, welches dadurch eine gelbe Farbe bekommt, und Essigsäure scheidet es daraus wieder ab. Fliederblumen, welche längere Zeit, z. B. ½ Jahr oder noch länger verwahrt worden waren, geben dieses gelbe Stearopten nicht mehr.

Es ist schon früher von Beetz und Eliason beobachtet worden, aber es kann dessen ungeachtet noch als fast ganz unbekannt angesehen werden, und es verdient um so viel mehr genauer studirt zu werden, als es einen Bestandtheil eines unserer am allgemeinsten angewandten Heilmittel ist, zu dessen Wirkungen es möglicherweise wesentlich beiträgt.

Bittermandelöl. Winckler[1]) hat die freie Säure untersucht, welche bei der Bereitung von Bittermandelöl in der Destillirblase in der abdestillirten Mandelmasse zurückbleibt, und hat gefunden, dass sie Milchsäure ist.

Er hat ferner den gelben Körper untersucht, welcher sich zuweilen aus dem Bittermandelwasser bei längerer Aufbewahrung absetzt [2]). Aether zieht daraus einen weichen gelben Körper aus, welcher nach Bittermandelöl riecht, der aber nicht genauer studirt wurde, und lässt einen anderen zurück, welcher aus Alkohol leicht angeschossen erhalten wird und derselbe Körper ist, welcher im Jahresb. 1842, S. 357, und 1847, S. 662, angeführt wurde und noch keinen besonderen Namen erhalten hat. Er bildet sich leicht in Bittermandelwasser, wenn man es mit Ammoniak vermischt.

Monardaöl. Arppe [3]) hat ein flüchtiges Oel analysirt, welches in Amerika aus Monarda punktata (Horse-Mint), einer Labiate, destillirt wird. Es kommt selten nach Europa, aber es wird, wie es scheint, in Amerika als Riechmittel angewandt. Es besteht aus einem Elaeopten und einem Stearopten, welche Arppe bereits getrennt bekam.

Das Elaeopten war ein gelbrothes, nach Thymian riechendes Oel, welches bei der Rectification mit Wasser hellgelb überging. Der Siedepunkt war + 224°, aber es färbt sich beim Erhitzen dunkler. Es färbt sich leicht in der Luft und wird verharzt, was auch durch oxydirende Liquida geschieht. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Buchn. Repert. XLII, 43.
2) Das. S. 328.
3) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 41.

Kohlenstoff	86,41
Wasserstoff	9,85
Sauerstoff	3,74

Das Stearopten bildet grosse Krystalle, aussen gelbgefärbt durch Elaeopten, wovon sie durch Auspressen zwischen Löschpapier befreit werden können. Im Geruch hat es eine überraschende Aehnlichkeit mit Thymian. Es schmeckt scharf und brennend, siedet bei + 220°, lässt sich bei dieser Temperatur überdestilliren und geht dabei wie ein Oel über, erstarrt aber sogleich zu deutlichen, ausgezeichnet glänzenden Krystallen, welche dünne, rhombische Tafeln sind mit Winkeln von 82°30′ und 97°30′. In der Retorte bleibt eine geringe Menge von einem braunen in Alkohol löslichen Harz zurück. Wird es mit Wasser destillirt, so geht es flüssig über und bleibt dann auch nach dem Erkalten noch lange flüssig. Berührt man es dann aber mit einem festen Körper, so gehen sogleich von dem Berührungspunkt breite Krystalle aus und darauf erstarrt es, aber undurchsichtig und wie verwittert aussehend (vermuthlich durch Zwischenlagerung von abgeschiedenem Wasser). Die Krystalle schmelzen bei + 48° und sie erstarren dann wieder bei + 38°. Erhitzt man sie aber bis zu + 70°, so erstarren sie erst wieder bei + 34°, wobei aber das Thermometer auf + 38° steigt. Nach dem Erhitzen bis zu + 105° beginnt das Erstarren erst bei + 33°, und die Temperatur steigt dabei nicht höher als + 37°. Nach dem Erhitzen bis zu + 140° geschieht das Erstarren bei + 31°,5, mit einer Temperatur-Erhöhung bis auf 35°,5. Und nach dem Erhitzen bis zu + 170° beginnt das Erstarren erst bei + 27°, wobei die Temperatur auf + 35° steigt. Es ist merkwürdig, dass es nach allen vorhergehen-

den Erhitzungsgraden beim Erstarren so viel Wärme entwickelte, dass sich die Temperatur der Masse um 4°, aber nach dem letzten Erhitzen um 8° erhöhte. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und krystallisirt während der Verdunstung derselben. Es besteht aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	79,88	80,00	10	80,00
Wasserstoff	9,50	9,52	14	9,33
Sauerstoff	10,62	10,48	1	10,67

= $C^{10}H^{14}O$. Es enthält also Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse, wie in der Angelicasäure und in der Camphersäure. Es ist zu bedauern, dass keine Versuche angestellt wurden, ob nicht durch höhere Oxydation eine von diesen Säuren daraus hervorgebracht werden kann. In Betreff des Eleaoptens hält es Arppe für wahrscheinlich, dass es $3C^{10}H^{14} + O$ sei; aber da dieses und das Stearopten so nahe gleich hohe Siedepunkte haben, so ist vielmehr zu vermuthen, dass das Elaeopten = $C^{10}H^{14}$ ist, d. h. das Radical des Oxyds, eine Portion von dem Oxyd aufgelöst enthaltend, welches bei der Destillation mit übergeht. Da sich das Elaeopten so leicht in der Luft verharzt, so zeigt dieses, dass sich das Radical nur unter bestimmten Umständen mit Sauerstoff vereinigt, dass aber unter gewöhnlichen Verhältnissen Verwandlungs-Producte entstehen, durch Oxydation des Wasserstoffs und Verwandlung des Rückstandes zu einem Körper von anderer Art.

Leitet man trocknes Salzsäuregas über das Stearopten, so wird es zuerst braun, und nach Entfernung der überschüssigen Säure schön purpurroth. Dieselbe Wirkung findet statt, wenn man es in dem Gase

schmilzt. Es schiesst dann beim Erkalten in dunkelpurpurfarbigen Krystallen an. Der Einfluss von Salzsäure verändert nur einen geringen Theil davon, 2 bis 3 Procent, das Uebrige ist unverändertes Stearopten.

Wird es darauf destillirt, so geht zuerst ungefärbtes Stearopten über und alsdann in höherer Temperatur der gefärbte Theil, welcher in Gasform eine rothe Farbe hat. Diese gefärbte Verbindung enthält Chlor und wird von Kalihydrat mit blauer Farbe aufgelöst, beim Erhitzen smaragdgrün werdend, welche Farbe aber beim Zutritt der Luft wieder in Roth zuzückgeht. Sie löst sich in Barytwasser mit blauer Farbe auf, und wird der Baryt aus der Lösung durch Kohlensäure niedergeschlagen, so fällt der kohlensaure Baryt mit blauer Farbe nieder, welche aber bald in Roth übergeht. Alkohol zieht das Färbende aus dem kohlensauren Baryt aus, und lässt es beim Verdunsten in Gestalt einer amorphen dunkel violetten Masse zurück. Die geringe Quantität von Material gestattete keine weitere Ausführung der Versuche.

Campher.

Muncke[1]) hat die Bemerkung gemacht, dass der Campher, dessen specifisches Gewicht unbedeutend niedriger ist, wie das des Wassers, bei den Wärmegraden, worin das Wasser die grösste Dichtigkeit hat, nicht demselben Ausdehnungsgesetz, wie das Wasser, folgt, sondern dass er sich beim Erniedrigen der Temperatur fortwährend zusammenzieht, so dass er bei $+ 6^0$ fast dasselbe specifische Gewicht wie Wasser hat, oder 0,9998, welches bei $+ 0^0,5$ bis 1 : 000 hinaufgeht. Darunter fängt er an in dem Wasser unterzusinken.

1) Buchn. Repert. XLIII, 246.

Schwefelhaltige flüchtige Oele.

Pless, dessen Untersuchung über die flüchtige schwefelhaltigen Oele in den Cruciferen nach ein privatim gemachten Mittheilung im vorigen Jahre S. 671. angeführt wurde, hat nun seine Versuch veröffentlicht [1]), auf die ich in Betreff des Ausführ cheren verweise.

Lepage [2]) hat gefunden, dass die Cruciferen i Allgemeinen beim Trocknen nicht ihr Vermögen ve lieren, schwefelhaltige flüchtige Oele zu geben, we man nur nicht vergisst, sie mit Wasser übergosse einige Stunden lang stehen zu lassen, ehe man si destillirt. Seine Versuche wurden 6 Monate nach de Trocknen ausgeführt, und dabei zeigte es sich, da nur der Meerrettig und die Cochlearia ihr Vermöge verloren hatten, dieses Oel zu geben, was aber so gleich wieder hergestellt wurde, wenn man sie ei nige Stunden vor der Destillation, wie E. Simon vor geschlagen hat, mit einer Emulsion von weissem Sen vermischt. Dieselbe Eigenschaft, welche hier der weisse Senf zeigt, fand er im Uebrigen auch bei ei ner Menge anderer Samen von Cruciferen, z. B. be denen von verschiedenen Species aus den Gattungen Brassica, Thlaspi, Cheiranthus, Erysimum, Drab Cardamine, Raphanus. — Versuche zur Gewinnung von myronsaurem Kali aus Meerrettig wollten nich glücken.

Harze. Gummi-Lacca.

W. Buchner [3]), welcher in Darmstadt eine Fa brik hat, worin Gummilack gebleicht und zur Berei tung von Firniss verarbeitet wird, hat verschiedene, nte Angaben über dieses Harz mitge-

h. u. Pharm. LVIII, 36.
Ch. med. III, 171.
hem. u. Pharm. LIX, 96.

theilt, woraus ich Folgendes hervorheben will. John's Lackstoff ist ein Gemenge von Harz und Wachs, woraus das Wachs durch Auflösen in warmem Alkohol abgeschieden wird, indem das Wachs sich beim Erkalten daraus wieder abscheidet. Er hat gefunden, dass es ungefähr 3 Procent von dem Gummilack beträgt, und in der Fabrik hat es sich zu mehreren Centnern angesammelt. Es verhält sich wie japanisches Wachs, ist hart, spröde, weissgelb, von eigenthümlichem Geruch, lässt sich nicht bleichen und nimmt eine schöne Politur an.

Nachdem die Begriffe von der Zusammensetzung der Fettarten sich weiter zu entwickeln angefangen haben, würde es gewiss von nicht geringer Wichtigkeit sein, wenn dieses in solcher Masse sich ansammelnde Wachs durch Verseifung untersucht und die chemische Natur der fetten Säuren und der damit verbundenen Base erforscht würde. Es gibt einen bestimmten Unterschied zwischen harten Stearinarten und Wachs. Die ersteren sind Verbindungen von festen fetten Säuren mit Lipyloxyd, welches bei der Verseifung in Glycerin verwandelt wird. Zu diesen gehört nach Sthamer's Untersuchung (Jahresb. 1844, S. 406) gerade das japanische Wachs, welches zweifach-palmstearinsaures Lipyloxyd ist. Die Wachsarten dagegen enthalten als Basis einen anderen Körper, welcher sich bei dem Verseifen in einen in Wasser unlöslichen und einem festen Fett ziemlich ähnlichen Körper verwandelt. Die Seife enthält dann diesen Körper in einer Art emulsionsähnlicher Auflösung, und wird das Alkali mit einer Säure gesättigt, so schlagen sich sowohl die fetten Säuren als auch der durch die Verwandlung der Base neu gebildete fette Körper zusammen nieder, und darin liegt die Ur-

sache, dass die richtige Kennthiss der Natur des Wachses so lange verborgen blieb, ungeachtet die Versuche von Boudet und Boissenot eine solche Ansicht veranlassten, worauf ich im Jahresberichte 1840, S. 479, aufmerksam machte. Die Wachsarten können daher nicht auf dieselbe Weise wie Stearinarten analysirt werden, sondern die Untersuchung derselben muss nach dem sinnreichen und vortrefflichen Vorbilde geschehen, welches Chevreul bei seiner Untersuchung des Wallraths gegeben hat, bei welcher die Base durch Verseifung auf ähnliche Weise in den in Wasser unlöslichen fettähnlichen Körper, das Aethal, verwandelt wird. Ich wünsche, dass diese Bemerkung eine grössere Aufmerksamkeit erregen möge, als die im Jahresbericht 1840 gemachte. — Wir kommen nun wieder zu dem Gummilack zurück.

Buchner hat gefunden, dass alles Gummilack, welches im Handel vorkommt, sowohl das Schelllack, welches geschmolzen und mechanisch in dünne Platten geformt worden ist, als auch das Gummilack in Körnern, wie es direct gewonnen wird, und das Gummilack in Baculis, d. h. wenn es noch an den Zweigen sitzt, beim Auflösen einen sandigen Rückstand hinterlässt, welcher nicht absichtlich eingemengt worden zu sein scheint, sondern welchen er von dem durch den Wind emporgehobenen Sand ableitet, der sich in dem Gummilack an dem Baume befestigt hat, während es allmälig ausfloss und sich noch in einem klebrigen Zustande befand. Als dieser Sand, welcher in der Fabrik in grösserer Menge erhalten werden konnte, genauer untersucht wurde, zeigte er sich als feineres und gröberes Pulver verschiedener Gebirgsarten, untermengt, ungefähr bis zu

½ von Gewicht des Sandes, mit kleineren und grösseren, nicht sehr harten gelben Körnern, welche bei der chemischen Untersuchung als Schwefelarsenik erkannt wurden, und welche also, allem Anscheine nach, eine Einmengung in dem oberen pulverförmigen oder sandartigen Theil der Erdrinde ausmachten.

Da alle Gegenden von Ostindien, aus welchen Gummilack kommt, wegen ihres ungesunden Clima's berüchtigt sind, welches bei den dahin Reisenden eine grosse Sterblichkeit bewirkt, und in gewissen Fällen auch auf die von Kindheit an daran gewöhnten Eingebornen nicht ohne allen Einfluss ist, so hält es Buchner für wahrscheinlich, dass der Staub von Schwefelarsenik, welchen die Luft in diesen Gegenden umherführt, dies veranlasse. Diese Vermuthung verdient Aufmerksamkeit, besonders für die englischen Gelehrten, welche vor allen anderen Gelegenheit haben, diese Gegenden selbst zu besuchen, und welche sich an Ort und Stelle von der Richtigkeit dieser Ansicht überzeugen können, deren völlige Erforschung von grosser Wichtigkeit zu sein scheint.

Bekanntlich färbt sich das Guajacharz durch oxydirende Einflüsse blau, welche Farbe es durch reducirende Einflüsse wieder verliert. Der chemische Verlauf dabei verdient wohl eine ausführliche Untersuchung, welche sicher sehr wichtige Resultate geben wird. Guajacharz.

Ohne den Einfluss des directen Sonnenlichts färbt es sich durch den Sauerstoff der Luft nicht blau. Schönbein [1]) hat jedoch gezeigt, dass es durch Ozon sogleich blau wird, so wohl wenn dieses beim Leuchten des Phosphors in feuchter Luft als auch

1) Poggend. Ann. LXVII. 97. 99.

beim langsamen Verbrennen des Aethers an einer erhitzten Spirale von Platindraht hervorgebracht wird. Osann [1]) hat gezeigt, dass eine Lösung des Guajacharzes in Alkohol, welche mit Kochsalz gesättigt worden ist, um sie leitender zu machen, so leicht und stark um den positiven Leiter eines hydroëlektrischen Stroms blau wird, dass sie als ein eben so empfindliches Reagens auf das Vorhandensein eines solchen Stroms angewandt werden kann, wie Jodkaliumkleister.

Jalappenharz. Das Jalappenharz wird häufig mit Guajacharz verfälscht. Die Farben-Veränderung des letzteren durch Oxydation dient als Reagens zur Entdeckung dieser Einmengung. De Smedt [2]) hat gezeigt, dass ein so verfälschtes Jalappenharz, wenn man es in Alkohol auflöst und die Lösung mit einigen Tropfen einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron vermischt, einen grünen Niederschlag gibt, welcher selbst bei einer Einmengung von $\frac{1}{820}$ Guajacharz noch bemerkbar ist. Dieselbe Reaction lässt sich auch zur Entdeckung einer ähnlichen Verfälschung anderer Harze, z. B. des Scammoneums anwenden.

Harz von Xanthorrhoea hastilis. Stenhouse [2]) hat ein Harz untersucht, welches in England Yellow gum genannt wird. Es wird von Australien dahin geführt, und fliesst aus Xanthorrhoea hastilis, einem Baum, welcher in die Familie der Liliaceen gehört, und welcher reichlich in der Umgegend von Sidney wächst. Es kommt in ziemlich grossen Stücken vor, welche jedoch meistens zu einem groben Pulver zerstückelt sind, eine rothgelbe Farbe haben, ähnlich der des Gummigutts, und ein grün-

1) Poggend. Ann. LXVII, 372.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 357.
3) Ann. d. Chem. und Pharm. LVII, 84.

gelbes Pulver geben. Es besitzt einen angenehmen Geruch, welcher von einem geringen Gehalt an ätherischem Oel herrührt, ähnlich dem von Tolubalsam. Es schmilzt leicht und riecht dann stärker, ist unlöslich in Waser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Aus der Lösung in Alkohol erhält man nichts Krystallisirbares. Von Kalihydrat wird es mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst, und wird die filtrirte Lösung warm mit Salzsäure ausgefällt, so bleibt in der noch warm filtrirten Lösung Zimmtsäure und ein wenig Benzoesäure aufgelöst, welche daraus krystallisirt, aber braunroth gefärbt erhalten werden, worauf man sie durch Auflösen in warmem Spiritus farblos bekommt, indem das Färbende in der Mutterlauge bleibt. Die Benzoesäure beträgt nur einen geringen Theil davon.

Das Harz bildet mit Salpetersäure eine so grosse Menge von Pikrinsalpetersäure, dass, wenn es sich um die Bereitung einer grösseren Quantität von dieser Säure handelt, z. B. für die angegebene Anwendung ihres Kalisalzes als wirksames Frostmittel, das Yellow gum das billigste Material für die Hervorbringung sein würde.

Wird das Harz für sich destillirt, so gibt es eine geringe Quantität von einem leichten, neutralen, flüchtigen Oele, dagegen aber eine grosse Menge von einem schweren und sauren, welches nach Kreosot riecht. Destillrt man diese mit einer hinreichenden Quantität Kalilauge, so geht das leichte allein über, welches alle Eigenschaften von Cinnamen hat, dem Product von der Zerstörung der Zimmtsäure und Benzoesäure. Das schwerere bleibt mit dem Kali verbunden zurück, und hat nach der Abscheidung davon die Eigenschaften der Phanolsäure (Carbolsäure).

Harz auf reifen Früchten.

Berthemot [1]) hat die weisse, wachsähnliche Bedeckung untersucht, welche die Schale der reifen fleischigen Früchte von den Gattungen Pyrus, Prunus und Vitis überzieht, und hat gefunden, dass sie ein Harz von eigenthümlicher Art ist.

Auf der unreifen Frucht ist es mit der Epidermis der Schale innig verwebt, aber auf der reifen Frucht liegt es wie eine pulverförmige Bedeckung aussen darauf.

Er trennt es von der reifen Frucht auf die Weise, dass er die Früchte (Pflaumen) vorsichtig in einen cylindrischen Trichter legt, dessen Röhre in einer Flasche steht. Darauf lässt er reinen (alkoholfreien) Aether tropfenweise auf die obersten fallen, von denen er dann allmälig hinabfliesst und das Harz auflöst. Wenn sich dieses davon abgelöst hat, so bekommt die Oberfläche der Früchte ein glänzendes Ansehen.

Die Aetherlösung wird im Wasserbade abdestillirt, wobei sie das Harz in Gestalt einer weissen erdigen Masse zurücklässt. — Alkohol löst es ebenfalls ab, aber er zieht zugleich auch andere Bestandtheile aus der Schale mit aus, gewöhnlich einen rothen Farbstoff, so dass er beim Verdunsten eine trübe, concentrirte, zähe Lösung zurücklässt, welche aber nach dem völligen Eintrocknen erdig ist. Enthält der Aether Alkohol, so erhält man beim Verdunsten denselben zähen Rückstand.

Dieses Harz ist farblos, pulverförmig, geschmack- und geruchlos. Beim Erwärmen erweicht es nicht und backt auch nicht zusammen, sondern es schmilzt auf ein Mal bei + 250°, aber es färbt sich dann

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 177.

braun und erstarrt wieder zu einer amorphen, spröden Masse, die sich leicht zerbröckeln lässt, und welche durch Reiben elektrisch wird. Bei der trocknen Destillation lässt es Kohle zurück, und gibt dabei ein brenzliches Oel, welches in der Vorlage erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von warmen fetten und flüchtigen Oelen wird es etwas aufgelöst, aber beim Erkalten scheidet es sich wieder pulverförmig ab. Von kaustischen Alkalien wird es nicht angegriffen. Schwefelsäure löst es mit Purpurfarbe auf, und Wasser scheidet es schmutzig gefärbt wieder ab. Salpetersäure greift es schwierig an, aber es zersetzt die Säure in der Wärme und gibt eine brandgelbe Lösung, durch deren Verdunsten keine Krystalle erhalten werden, sondern eine amorphe Säure, welche nach dem Sättigen mit Ammoniak einen Moschusgeruch hat. Das Ammoniaksalz ist ebenfalls amorph.

Reinsch [1]) hat einige Versuche mit Asa foetida beschrieben, betreffend besonders die Behandlung derselben mit Kalkhydrat, wonach es aussieht, als würde sie zersetzt in ein Harz, welches mit dem Kalk eine in Wasser lösliche Verbindung bildet, und in ein anderes, welches dabei nicht aufgelöst wird. Dies gleicht dem ersten Beginn einer analytischen Untersuchung, unterbrochen und doch beschrieben. Asa foetida.

Oberdörffer [2]) hat auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass Copaivabalsam, so wie er gegenwärtig von Mexico aus, wo er gewonnen wird, in den Handel kommt, häufig viel dünnflüssiger und Copaivabalsam.

---

1) Jahrb. für pract. Pharm. XII, 262.
2) Archiv d. Pharm. XLV, 172.

heller gefärbt ist, als früher, so dass die älteren Angaben darüber nicht wohl damit übereinstimmen, besonders in Betreff des Gehalts an flüchtigem Oel, der viel grösser ist. Diese Umstände sind jedoch nicht die Folge einer Verfälschung, sondern sie rühren entweder davon her, dass er von jüngeren Bäumen gewonnen wird, oder davon, dass man ihn besser verwahrt und rascher in den Handel bringt. Der helle, leichtflüssige Copaivabalsam hält alle Prüfungen auf Echtheit aus, mit dem Unterschiede, dass bei seiner Auflösung in wasserfreiem Alkohol einige weisse Flocken ungelöst zurücklässt, welche anfangs oben auf schwimmen, aber nachher zu Boden sinken und verhärten. Die Quantität davon ist gering. Nach dem Auswaschen mit Alkohol sind sie ein eigenthümlicher harzartiger Körper, welcher schmelzbar ist und ohne Rückstand verbrennt. Er ist in Alkohol und in Aether unlöslich, aber auflöslich in Petroleum, und scheint ein eigenthümliches Harz zu sein.

Styrol oder Cinnamen. E. Kopp[1]) hat die Destillationsproducte von zimmtsaurem Kupferoxyd untersucht, und hat gefunden, dass sie, ausser übergegangener Zimmtsäure, von einem flüchtigen Oele ausgemacht werden, welches nach gehöriger Reinigung mit dem flüchtigen Oele identisch ist, welches aus Styrax liquidus (Jahresb. 1847, S. 652) erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist dieselbe, und es bringt mit Brom Styrolbromür, mit Salpetersäure Nitrostyrol, und bei der Destillation Metastyrol hervor.

Dieselben Versuche sind auf Liebig's Veranlassung von Hempel[2]) mit völlig denselben Resultaten

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 280.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 316.

angestellt worden, aber ohne der Versuche von Kopp mit einem Wort zu erwähnen, welche in den Comptes rendus am 22 December 1845 publicirt und in dem ersten Märzhefte von 1846 des Journals für practische Chemie von Erdmann übersetzt worden sind, während Hempel's Versuche erst in dem Septemberhefte von Liebig's Annalen mitgetheilt werden. Hempel schlägt vor, den Namen Styrol mit Cinnamol zu vertauschen, aber dieser Vorschlag verdient keine Berücksichtigung. Styrol ist ein gut gewählter Name für das flüchtige Oel im Storax liquidus. Auf welche Weise dasselbe auch als Verwandlungsproduct künstlich aus anderen Stoffen mag hervorgebracht werden können, so darf dies doch keine Veranlassung geben, den Namen zu verändern.

Farbstoffe. Saflor. Gelber Farbstoff desselben.

Schlieper[1]) hat die Farbstoffe des Saflors untersucht. Er zog 4 Pfund davon mit kaltem Wasser aus, so lange sich dieses bemerkenswerth färbte, versetzte die gelbe Flüssigkeit mit Essigsäure und fällte sie dann mit einer Lösung von Bleizucker im Ueberschuss, wodurch Pflanzensäuren und Albumin abgeschieden wurden, welche mit dem Bleioxyd unlösliche Verbindungen geben. Diese wurden abfiltrirt und darauf die Verbindung des gelben Farbstoffs mit Bleioxyd durch Sättigen der freien Essigsäure mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag war flockig, voluminös und orangegelb. Beim Zersetzen desselben durch Schwefelwasserstoff blieb der grösste Theil von dem Farbstoff mit dem Schwefelblei in Verbindung, so dass er aus diesem mit Alkali ausgezogen werden musste, welches eine dunkelbraune Lösung gab.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 357.

Der Niederschlag wurde daher mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, aber dabei war es erforderlich, die Lösung sehr genau gegen Luftwechsel zu schützen, weil der Farbstoff Neigung hat, sich zu oxydiren, dadurch einen Stich ins Braune zu bekommen und sich in Gestalt eines braunen Absatzes niederzuschlagen. Der Ueberschuss an hinzugesetzter Schwefelsäure wurde durch vorsichtig hinzugetropften essigsauren Baryt weggenommen und die darauf filtrirte Flüssigkeit in einer Retorte bis zur Syrupsconsistenz verdunstet. Dann wurde wasserfreier Alkohol zugesetzt, welcher Gummi und Albumin in Gestalt eines graugelben Coagulums ausfällte. Die davon abfiltrirte Alkohollösung wurde bis zur Syrupdicke abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt, welches einen braunen Absatz ungelöst zurückliess, und den Farbstoff mit schön dunkelgelber Farbe auflöste. Die erhaltene Lösung reagirte sauer. Beim Verdunsten wird das darin Aufgelöste extractähnlich, aber es bildet sich dabei von Neuem viel Absatz, wenn es in der Luft geschieht. Es wird nicht angeführt, ob das Verdunsten im luftleeren Raume ausgeführt wurde, und ob Versuche angestellt wurden zu bestimmen, ob die saure Reaction der Essigsäure angehört, oder ob eine andere Säure darin eingemengt vorhanden war, oder ob der gelbe Farbstoff für sich eine wirkliche Säure ist, oder ob diese Eigenschaft dem zum Theil noch darin aufgelösten Absatz zukommt.

Um einen Begriff von der Zusammensetzung dieses Körpers in seiner Verbindung mit Bleioxyd zu erhalten, worin er sich nicht durch die Luft verändert, wurde die gelbe Lösung mit Essigsäure vermischt und darauf eine Lösung von Bleizucker hinzu-

gesetzt, welche den Absatz mit schmutzig brauner Farbe ausfällte und die Lösung rein gelb gefärbt zurückliess, woraus dann durch kaustisches Ammoniak (es wird nicht angeführt, ob dieses einer Prüfung unterworfen worden war, um sich zu versicheren, dass es absolut frei von Kohlensäure war) die Verbindung des gelben Farbstoffs mit Bleioxyd in dunkelgelben, voluminösen Flocken niedergeschlagen wurde. Diese wurden nach dem Waschen und Trocknen bei + 100° analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	17,85	24	18,40
Wasserstoff	1,92	30	1,92
Sauerstoff	16,62	15	15,39
Bleioxyd	63,61	6	64,26

Das Resultat der Berechnung stimmt nicht gut mit dem des Versuchs, aber Schlieper bemerkt, dass es nur den Zweck habe, dasselbe mit dem der Analyse der Verbindung des Absatzes mit Bleioxyd zu vergleichen, welche gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	38,42	24	38,75
Wasserstoff	3,21	24	3,23
Sauerstoff	28,95	13	28,01
Bleioxyd	29,42	1	30,01

Es zeigt sich daraus, dass 1 Atom $C^{24}H^{24}O^{13}$ aus 1 Atom $C^{24}H^{30}O^{15}$ auf die Weise entstanden ist, dass aus dem letzteren 2 Atome Sauerstoff und 6 Atome Wasserstoff ausgetreten sind, und dass sich dabei 2 Atome Wasserstoff auf Kosten der Luft oxydirt haben.

Rother Farbstoff desselben. Carthanin.

Der ausgezogene Saflor wurde darauf mit einer Lösung von 1 Theil kohlensaurem Natron in $5\frac{3}{8}$ Th. Wasser zu einem dicken Brei angerührt und dieser einige Stunden lang sich selbst überlassen, worauf die Flüssigkeit ausgepresst wurde. Diese Lösung war roth und der rückständige Saflor schmutzig gelb. Die klare Lösung wurde genau mit Essigsäure neutralisirt und dann reine, ausgewaschene Baumwolle hineingelegt, auf die sich dann der Farbstoff niederschlug, in Folge derselben Vereinigungskraft, welche das Färben, die Fällung auf Kohle, auf Schwefelblei u. s. w. begründet. Aber da hierdurch freies Alkali entstand, so hört das Absetzen des Farbstoffs auf, wenn nicht dieses freie Alkali von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen Essigsäure gesättigt wird. Nach 24 Stunden war der Farbstoff auf diese Weise ausgefällt, und die übrig gebliebene gelbrothe Lösung enthielt dann kein Carthamin mehr. Die Baumwolle wurde ausgewaschen und in eine Lösung von 1 Theil krystallisirten kohlensauren Natrons in 19 Th. destillirten Wassers gelegt, worin sie in einer angefüllten und verschlossenen Flasche, um dadurch die zersetzende Einwirkung der Luft zu verhindern, $\frac{1}{2}$ Stunde lang liegen gelassen wurde. Dann wurde die Lösung, welche klar und dunkel rothgelb war, abgegossen und sogleich mit einer Lösung von Citronensäure schwach übersättigt, wodurch das Carthamin mit karmoisinrother Farbe niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag wurde ein Paar Mal durch Abgiessen ausgewaschen. Aber sobald das Salz ausgewaschen ist, schlämmt sich das Carthamin in dem reinen Wasser auf, wodurch dieses schleimig wird und sich nur schwierig filtriren lässt, weil das Carthamin mit durch das Filtrum geht. Beim Trocknen legt es sich ganz

fest auf das Papier an, welches sich zuletzt mit einem dunkelgrünen, metallisch schillernden Ueberzug bedeckt.

Es wurde dann von dem Papiere mit starkem Alkohol abgelöst, worin es jedoch nicht sehr leicht löslich ist. Von dieser Lösung wurde zuerst ein grosser Theil des Alkohols abdestillirt, und der Rückstand, welcher fast schwarzroth war, dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure weiter verdunstet. Das Carthamin schied sich dabei an der Oberfläche in Gestalt einer dunklen, grün schillernden Rinde ab, die von Zeit zu Zeit niederfiel und durch eine neue ersetzt wurde. Die Mutterlauge, welche rothgelb war, wurde abgegossen und das Carthamin gut ausgewaschen, was jetzt leicht geschah und fortgesetzt wurde, bis das Wasser anfing, mit einer rein rothen Farbe durchzugehen. Diese Rinden sehen ganz krystallisirt aus, aber ein Vergrösserungsglas zeigte, dass sie nur zusammenverwebte, amorphe Massen waren. Nach dem Trocknen ist das Carthamin ein schwarzgrünes, dichtes, körniges Pulver, welches durch Reiben Metallglanz annimmt, und als feines Pulver ist es roth. In sehr dünnen Schichten zeigt es beim Durchsehen eine schöne Purpurfarbe. In Wasser ist es sehr wenig löslich, so dass dieses sich dadurch nur schwach roth färbt, und in salzhaltigem Wasser ist es unauflöslich. Besser löst es sich in Alkohol, welcher es beim Verdunsten in Gestalt einer schönen, metallisch glänzenden, grünen Haut zurücklässt. In Aether ist es vollkommen unauflöslich. Es löst sich nach allen Verhältnissen in kohlensauren und kaustischen Alkalien, deren alkalische Eigenschaften dadurch nicht im Geringsten neutralisirt werden.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,90	14	56,75
Wasserstoff	5,61	16	5,40
Sauerstoff	37,49	7	37,85

Wurde es in Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit Bleizucker versetzt, so schlug sich eine dunkelbraune Bleioxydverbindung nieder, welche jedoch nach verschiedenen Bereitungen ungleiche Quantitäten von Bleioxyd enthielt, die aber bei der Analyse durch Verbrennung für das Carthamin dieselbe Formel gab, nämlich $C^{14}H^{16}O^{7}$. Das analysirte Bleioxydsalz enthielt 59,51 Proc. Bleioxyd, was sehr nahe der Formel $2\dot{P}b + C^{14}H^{16}O^{7}$ entspricht, so dass es also das angeführte Atomgewicht als bestätigend angesehen werden dürfte.

Das Carthamin vereinigt sich mit Alkalien und mit Barytwasser, und es wird davon aufgelöst, ohne dass es diese neutralisirt. Säuren scheiden es daraus unverändert wieder ab, wenn man sie sogleich hinzusetzt. Wird kaustisches Ammoniak mit so viel Carthamin gesättigt, als es auflösen kann, so gibt die Lösung dann mit Metallsalzen Niederschläge, welche Verbindungen von Carthamin mit Metalloxyden sind: Mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, mit Zinnchlorür einen gelbbraunen, welcher sich in Essigsäure so wie auch beim Erwärmen in der Mutterlauge auflöst, aber die Lösung enthält dann das Carthamin verändert; mit Quecksilberchlorid entsteht ein rother Niederschlag, welcher sich in freier Säure auflöst, und mit Kupferoxydsalzen ein brauner fast schwarzer, welcher Kupferoxydul und durch Oxydation verändertes Carthamin enthält.

Das Carthamin erleidet sehr leicht Verwandlungen. 1) Durch *Kochen* mit *Wasser* oder mit *Alkohol* geht es in einen gelben Körper über, welcher derselbe ist, wie der, welcher aus einer Carthaminlösung in Alkohol nach dem Abdestilliren in der Mutterlauge zurückblieb. Die Lösung, woraus sich Carthamin abgesetzt hatte, wurde durch Verdunsten concentrirt und dann einige Wochen lang in einem offenen Gefässe stehen gelassen, wobei eine geringe Quantität vom Carthamin niedergefallen war. Die davon abfiltrirte Lösung liess dann beim Verdunsten im Wasserbade eine dunkelbraune, gummiähnliche Masse zurück, die in der Luft feucht wurde, und welche beim Wiederauflösen einen sehr geringen braunen Absatz ungelöst zurückliess, welcher bei jeder neuen Verdunstung wieder gebildet wurde, aber stets in unbedeutender Menge.

Die gelbe Lösung wurde mit Essigsäure versetzt und dann mit einer Lösung von Bleizucker vermischt, bis sich der zugleich aufgelöste Absatz als eine dunkelgefärbte Bleioxyd-Verbindung ausgefällt hatte. Darauf wurde die Flüssigkeit filtrirt und mit einer Lösung von Bleizucker, die mit kaustischem Ammoniak versetzt war, ausgefällt. Der Niederschlag, welcher hell orangegelb war, wurde ausgewaschen, bei $+ 100^0$ getrocknet und analysirt, wobei er zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	51,40	14	51,53
Wasserstoff	4,59	14	4,29
Sauerstoff	44,84	9	44,18

Er ist also aus dem Carthamin dadurch entstanden, dass darin auf Kosten der Luft 2 Atome Wasserstoff

oxydirt und 2 Atome Sauerstoff davon aufgenommen worden sind.

2. In *Verbindung mit Alkali* wird das Carthamin allmälig in einen anderen gelben Körper verwandelt, welcher mehr Sauerstoff enthält, und eine huminartige Säure, und dies geschieht ziemlich rasch, wenn die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung ist, aber diese Verwandlung kann durch Abschluss der Luft nicht völlig vermieden werden.

Eine Lösung von Carthamin in kaustischem Ammoniak gab, nachdem sie in der Luft gestanden hatte, bis sie völlig zerstört worden war, mit Essigsäure einen flockigen caffeebraunen Niederschlag und eine gelbe saure Auflösung, welche andeutet, dass die Flüssigkeit noch ein Verwandlungs-Product enthielt.

Die braune huminartige Säure gab braune lösliche Verbindungen mit Alkalien, woraus sie durch Säuren wieder abgeschieden wurde. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,95	28	53,67
Wasserstoff	5,60	34	5,44
Sauerstoff	41,45	16	40,89

Vermuthlich ist dieses = $\dot{H}$ + $C^{28}H^{32}O^{15}$, im Fall die etwas bedeutende Abweichung in dem berechneten Kohlengehalte nur ein Beobachtungsfehler ist. 2 Atome Carthamin haben sie durch Aufnahme von 2 Atomen Wasser und 1 Atom Sauerstoff gebildet.

Das in der sauren Flüssigkeit aufgelöste Verwandlungsproduct wurde, nachdem es durch eine Lösung von Bleizucker von einer Portion des vorhergehenden befreit worden war, welches mit brauner Farbe niedergeschlagen und dann abfiltrirt wurde, mit einem

Gemisch von Bleizucker und Ammoniak ausgefällt, wobei es einen grossflockigen, gelben Niederschlag bildete, welcher nach dem Waschen und Trocknen bei + 100° analysirt wurde; er gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,20	28	49,12
Wasserstoff	4,02	28	4,09
Sauerstoff	46,78	20	46,79

Das Bleisalz enthielt 70,34 Proc. Bleioxyd, was sehr nahe der Formel $2\dot{P}b + C^{28}H^{28}O^{20}$ entspricht. Es ist aus 2 Atomen Cathamin, $C^{28}H^{32}O^{14}$, dadurch entstanden, dass darin 4 Atome Wasserstoff oxydirt und 6 Atome Sauerstoff aufgenommen worden sind. Betrachtet man es so, dass es nur die Hälfte der Anzahl von Atomen enthält, d. h. $= C^{14}H^{14}O^{10}$, so unterscheidet es sich von dem durch Alkohol gebildeten Product um 1 Atom Sauerstoff, welches mehr darin enthalten ist, wie in dem letzteren.

3. *Concentrirte Schwefelsäure* löst das Carthamin mit rother Farbe auf, ohne dass es durch Wasser wieder niedergeschlagen wird.

4. Durch *schweflige Säure* wird es verändert und mit gelber Farbe aufgelöst.

5. *Salpetersäure* wird dadurch in der Wärme zersetzt, und man erhält eine gelbe Flüssigkeit, welche mit Bleioxyd gelbe Verbindungen bildet.

Ich führte im Jahresberichte 1845, S. 512, Preisser's Untersuchungen über das Carthamin und seine Zusammensetzung und Verwandlung an, zugleich mit den Zweifeln, welche diese Angaben über die Zuverlässigkeit derselben bei mir erregt hatten. Schlieper hat bei dieser Gelegenheit die Angaben von Preisser einer besonderen Prüfung unterworfen, und er hat dabei gezeigt, dass sie un-

richtig sind und ziemlich wie reine Erdichtung aussehen. Wird Carthaminbleioxyd mit Schwefelwasserstoff behandelt, so sollte nach Preisser durch Reduction ein farbloses Carthamin gebildet werden, was sich in der Luft oxydirt und dabei wieder roth wird. Schlieper fand, dass das in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzte Carthaminbleioxyd ein schwach gelbliches Wasser gibt, welches weder eine Spur von Carthamin enthält noch hervorbringt, dass aber dagegen das Carthamin sowohl mit Alkohol als auch mit kohlensaurem Natron aus dem Schwefelblei mit rother Farbe ausgezogen werden kann. Seine analytischen Resultate nähern sich auf keine Weise denen von Preisser.

Döbereiner hatte angegeben, dass das Carthamin mit Natron ein farbloses krystallisirendes Salz hervorbringe, aber Schlieper konnte dieses nicht hervorbringen, und vermuthet daher, dass eine solche Verbindung durchaus nicht existirt. Schwefelammonium hat keine Wirkung auf Carthamin, es nimmt nicht Sauerstoff daraus weg und macht es nicht farblos.

Farbstoffe des Krapps.

Schiel[1]) hat einige Untersuchungen über die rothen Farbstoffe in der Krappwurzel (Rubia Tinctorum) bekannt gemacht. Die zu Mehl gemahlene Wurzel wurde nach gewöhnlichen Vorschriften zwei Tage lang in Wasser eingeweicht, die Flüssigkeit dann abgegossen und die Wurzel ausgepresst. Der gepresste Rückstand wurde darauf mit einer concentrirten Lösung von Alaun ausgekocht, die Abkochung filtrirt und erkalten lassen, wobei sie einen braunrothen Niederschlag (Krapproth gemengt mit einem dun-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 71.

kel gefärbten huminartigen Verwandlungsproduct, welches sich mit der Zeit in der Wurzel bildet) absetzte, welcher abfiltrirt wurde. Die klare Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, welche Krapppurpur ausfällte, der sich gewöhnlich nach 24 Stunden aus einer nun noch schwach rothen Flüssigkeit absetzte.

Der *Krapppurpur* kann noch Krapproth enthalten und wurde daher durch Kochen in einer concentrirten Lösung von Alaun aufgelöst, woraus sich dann das Krapproth, wenn es vorhanden war, beim Erkalten niederschlug. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde dann wieder mit Schwefelsäure gefällt, der dadurch abgeschiedene Krapppurpur mit siedender verdünnter Salzsäure behandelt, dann mit Wasser gewaschen, in Alkohol aufgelöst, der Alkohol dem grösseren Theil nach wieder abdestillirt, und die rückständige Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich der Farbstoff absetzte, mit Zurücklassung von vielleicht eingemengten fremden Stoffen in der Mutterlauge. Der so abgesetzte Farbstoff wurde in Aether aufgelöst, der Aether bis auf $\frac{1}{8}$ wieder abdestillirt und die Lösung dann der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sie den Purpur absetzte. Das Auflösen in Aether und Wiederabscheiden daraus wurde noch mehrere Male wiederholt, um den Farbstoff völlig rein zu bekommen. Krapppurpur.

Man erhält ihn dabei in Gestalt eines Pulvers, welches eine lebhafte, fast kirschrothe Farbe hat. Er schmilzt und verflüchtigt sich dann, wobei er aber, wie es scheint, eine Veränderung erleidet. Schiel brachte den Krapppurpur in einen Platintiegel, setzte einen Trichter darüber, welcher mit zusammengewickeltem Papier ausgefüllt war, und erhitzte ihn dann mit vieler Vorsicht in einer Sandkapelle über einer

Lampe, wodurch sich der Farbstoff in kirschrothen Krystallen von 2½ Centimeter Länge sublimirte. Als der Versuch in einem kleinen Glaskolben durch Erhitzen in einem Oelbade geschah, so zeigte es sich, dass diese Sublimation bei + 225° stattfindet. Sowohl das Sublimat als auch der noch nicht sublimirte Theil haben jedoch dabei eine Zusammensetzungs-Veränderung erlitten. Runge, welcher ebenfalls die Beobachtung gemacht hat, dass sich der Krapp-Purpur sublimiren lässt, erhielt ihn jedoch nicht in Krystallen.

Der Krapppurpur löst sich wenig in kaltem Wasser, aber bedeutend mehr in siedendem, dagegen leicht in Alkohol und in Aether. Von Alkalien wird er mit tief rother Farbe aufgelöst, welche keinen Stich ins Violette hat, und Säuren scheiden ihn daraus in rothen Flocken wieder ab.

Nach dem Trocknen in einer Temperatur zwischen + 115° und + 120° wurde er zusammengesetzt gefunden aus;

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,709	28	56,418
Wasserstoff	3,430	20	3,348
Sauerstoff	39,861	15	40.234

Sublimirter Krapppurpur. *Sublimirter Krapppurpur.* Wird der vorhergehende sublimirt, so bleibt immer ein kohliger Rückstand zurück, wie vorsichtig man auch dabei verfahren mag, und der Purpur verwandelt sich dabei in einen anderen Körper, selbst ehe er sich sublimirt hat. Dieser Körper löst sich nun in Alkali mit violetter Farbe, und mit derselben Farbe löst sich auch der nicht sublimirte Rückstand, welcher also eine ähnliche Veränderung erlitten hat. Er ist weit

weniger löslich in einer siedenden Lösung von Alaun, als vorher.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,613	28	53,800
Wasserstoff	5,190	32	5,116
Sauerstoff	42,197	16	40,994

Schiel hat sein gefundenes Resultat zu 53,30 Kohlenstoff berechnet, was einen Fehler in der Berechnung oder einen Druckfehler in den Zahlen voraussetzt, wovon es abgeleitet worden ist. Das Rechnungs-Resultat stimmt also hier nicht gut mit der Analyse. Aber mit Voraussetzung einer besseren Uebereinstimmung zeigt es sich, dass das Sublimat ein anderer Körper ist, entstanden aus dem ersteren durch Hinzufügung von 12 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, entnommen von einem zerstörten Theil, welcher Wasser, Kohlensäure oder Kohlenoxyd oder beide gebildet und einen kohligen Rückstand zurückgelassen hat.

Krapproth ist der Körper, welcher aus der erkaltenden Lösung in der siedenden Alaunlösung niederfällt. Dieser Niederschlag wird mit Spiritus gekocht, der mit einer concentrirten Lösung von Alaun versetzt ist, woraus sich dann der Farbstoff in zwei Schichten absetzt, wovon die leichtere obere roth ist und vorsichtig mit einer Pipette weggenommen werden kann. Aber wie oft auch die zurückgebliebene untere Schicht in derselben Art aufgelöst und wieder abgeschieden wird, so erhält man doch immer zwei Schichten, eine rothe und eine braune, welche aber doch nichts anderes zu sein scheinen, als einerlei Farbstoff in einem ungleichen Aggregationszustande je nach der ungleichen Temperatur, wobei er niedergefallen

ist. Wenn man dann erkennt, dass die obere Schicht mit kaustischem Alkali eine rein violette Lösung gibt, so zeigt dies, dass man sie rein von Krapppurpur hat. Er wird dann mit siedender verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser gewaschen, und in siedendem Alkohol aufgelöst, wobei ein brauner Absatz zurückbleibt. Der Alkohol wird wieder abdestillirt, der Rückstand in Aether aufgelöst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, bis sich der grössere Theil des Farbstoffs daraus abgesetzt hat, von dem man die Mutterlauge abtropfen lässt. Dieses Auflösen in Aether und Wiederabscheiden daraus wird so oft wiederholt, bis das, was sich daraus absetzt, eine rein gelbe Farbe hat.

Es ist pulverförmig, schmilzt beim Erhitzen, und fängt bei + 225° an, sich in orangegelben Nadeln zu sublimiren, wobei es seine Zusammensetzung nicht verändert. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. In kaustischem Kali und Natron löst es sich mit violetter, und in kohlensaurem Alkali und Ammoniak mit rother Farbe. Durch Schwefelwasserstoff und durch Sulfhydrate verändert es seine Farbe nicht.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,254	28	67,509
Wasserstoff	3,930	18	3,605
Sauerstoff	28,816	9	28,886

Durch Hinzufügung von 2 Atomen Wasserstoff und 6 Atomen Sauerstoff verwandelt es sich in Krapp-Purpur, oder es bildet sich aus diesem durch einen entsprechenden Austritt.

Diese beiden Farbstoffe haben das mit einander gemeinschaftlich, dass wenn man sie mit Alkohol

durchfeuchtet und dann mit Wasser in kleinen Portionen nach einander übergiesst, sie sich darin auflösen.

Der Krapppurpur absorbirt in trockner Form keinen Sauerstoff. Schiel füllte eine kleine, vor der Lampe ausgeblasene und an beiden Enden zu einem feineren Rohr ausgezogene Kugel, welche Krapp-Roth enthielt, mit Sauerstoffgas, und als er dann das ausgezogene Ende zuschmelzen wollte, so explodirte die Kugel. Das Material war verbraucht, und daher konnte die Ursache davon nicht weiter erforscht werden.

Zeise[1]) hat den Farbstoff in den Möhren (Daucus Carota) untersucht. Man wählt die am stärksten gefärbten Möhren, zerreibt sie auf einem Reibeisen und presst den Saft aus. Dieser Saft wird filtrirt, mit der 4 bis 5fachen Menge Wassers vermischt, und dann mit Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt worden ist, versetzt, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Zu dieser Fällung ist nur sehr wenig Säure erforderlich. Der Niederschlag, welcher Albumin, Fett und Carotin enthält, wird ausgepresst, dann 1 bis 1½ Stunde lang mit Kalilauge gekocht, um das Fett in Seife zu verwandeln, welche abfiltrirt wird, und dann gewaschen. Das Carotin enthält dann noch ein Erdsalz von einer fetten Säure, welches durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt wird. Die Säure zieht dabei die Base aus, aber die fette Säure bleibt dem Carotin beigemengt. Sie wird davon entfernt, wenn man es mit einem schwächeren und darauf mit einem stärkeren Alkohol wäscht, trocknet und in rectificirtem Carotin.

1) Ofversigt over det K. danske Vidensk. Selskabs Förhandl. i Aaret 1846, p. 101.

Schwefelkohlenstoff auflöst, welcher es in grosser Menge und mit bluthrother Farbe aufnimmt, während ein fremder Körper ungelöst bleibt. Der Schwefelkohlenstoff wird dann einem gewissen Theil nach wieder abdestillirt, die dadurch concentrirter gewordene Lösung mit Alkohol vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich das Carotin in dem Maasse wie sich der Schwefelkohlenstoff verflüchtigt, daraus in sehr kleinen, aber sehr schönen, kupferrothen Krystallen absetzt, welche mit Alkohol abgewaschen und getrocknet werden. Es hat einen sehr schwachen aber angenehmen Geruch, ist schwerer wie Wasser, schmilzt bei + 168° zu einem rothen durchsichtigen Liquidum, welches amorph, harzähnlich und dunkelroth erstarrt. Dabei verändert es etwas seine Eigenschaften. Bei + 287° wird es mit Entwickelung von sehr wenig Gas zerstört, während eine geringe Quantität von einem flüchtigen Oel übergeht und viel Kohle zurückbleibt. Beim Erhitzen in der Luft entzündet es sich und verbrennt ohne Rückstand. Das krystallisirte Carotin ist in Wasser unauflöslich, fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und in Aceton. Das amorphe ist in Alkohol und Aether viel auflöslicher, und die Lösung desselben, sowohl in diesen als auch in Schwefelkohlenstoff lässt es beim Verdunsten amorph und einem trocknen Firniss ähnlich zurück. Es besteht nach Zeise's Analyse aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	5	87,753
Wasserstoff	10	14,247

Es ist also isomerisch mit der grossen Anzahl von Körpern, welche polymerische Modificationen von CH sind.

Trocknes Carotin nimmt kein Chlor auf, aber unter Wasser vereinigt es sich damit zu einem farblosen Körper, welcher unlöslich in Wasser ist, sich aber in Schwefelkohlenstoff und in Aether auflöst, welche ihn in Gestalt einer amorphen, farblosen, harzähnlichen Masse zurücklassen, worin sich keine Merkmahle von Krystallisation zeigen.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Digitalin.

Kosmann [1]) hat aus der blühenden Digitalis parviflora (lutea L.) Digitalin nach der von Homolle angegebenen Bereitungsmethode (Jahresb. 1847, S. 720) dargestellt und die Eigenschaften desselben mit den von Homolle angegebenen übereinstimmend gefunden. Als er dann die frischen Blätter von Pflanzen anwandte, von denen die Blumen abgefallen waren und welche anfingen, Samen anzusetzen, so bekam er ebenfalls Digitalin, aber gemengt mit einem Verwandlungs-Product davon, welches noch einen grossen Theil von den Eigenschaften des Digitalins besass, aber in Wasser löslich war. Nachdem das gerbsaure Digitalin durch Bleioxyd zersetzt worden war, wurde es mit Alkohol ausgezogen, welcher dann beim Verdunsten eine körnige gelbweisse Masse zurückliess, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzog, und welche äusserst bitter schmeckte. Aether löst daraus sehr wenig reines Digitalin auf. Wasser löst es dagegen leicht auf, mit Zurücklassung von unverändertem Digitalin in Gestalt eines weissen Pulvers. Beim Verdunsten der Lösung blieb es in Gestalt einer weissgelben schuppigen Masse zurück. Es gab mit Salzsäure dieselbe smaragdgrüne Farbe, wie Digitalin, und das Einnehmen eines einzigen Milligramms davon verminderte die Anzahl der Pulsschläge von 75 auf

1) Journ. de Ch. med. 3 S. II, 372.

50 in einer Minute. Kosmann glaubt, dass diese Veränderung in der Pflanze während des Ansetzens der Samen entstanden sei.

Ich erinnere hierbei an Nativelle's im vorigen Jahresberichte, S. 714, mitgetheilte Angabe über das von ihm bereitete Digitalin, welches ganz dieser Veränderung ähnlich war, und machte auf diesen merkwürdigen Körper aufmerksam, welcher sehr wohl eine vegetabilische Salzbase sein könne, wiewohl man bis jetzt daran verhindert worden sei, dieses zu bemerken, dadurch, dass man ihn immer mit Säure auf eine solche Weise behandelt hatte, dass er dadurch eine Verwandlung erleiden konnte. Die Fällung mit Gerbsäure ist allerdings kein entscheidender Beweis, weil sie auch mit anderen Körpern stattfindet; aber schon Homolle fand, dass das Digitalin beim Erhitzen mit Kalihydrat Ammoniak gibt. Als Heilmittel wetteifert das Digitalin an Merkwürdigkeit mit jedem anderen Medicament, und es verdient von dieser Seite sehr, analysirt und seinen chemischen Eigenschaften nach richtig bestimmt zu werden.

Salicin in Digitalis purpurea.

Kosmann[1]) gibt an, dass er in der Digitalis purpurea einen anderen Körper gefunden habe, welcher, so weit man nach der Beschreibung urtheilen kann, Salicin zu sein scheint. Werden die Blätter mit einer geringen Quantität Wasser gekocht und die Abkochung siedend filtrirt, so setzt er sich beim Erkalten in schimmernden Schuppen daraus ab, welche sichtbar werden, wenn man die erkaltete Lösung im Sonnenlichte schüttelt. Man erhält ihn bei der Bereitung der Digitolsäure, S. 293 wobei er aus dem Niederschlage mit Bleiessig nach der Zersetzung des-

1) Journ. de Ch. med. 3 S. II, 381.

selben durch Schwefelwasserstoff von Alkohol neben der Digitolsäure ausgezogen wird, und nach der Auflösung dieser in Aether als eine darin unlösliche Masse zurückbleibt, aus welcher siedendes Wasser einen braunen Körper auszieht, mit Zurücklassung von weissen Flocken, welche durch Krystallisation aus einer gesättigten Lösung in siedendem Alkohol rein erhalten werden können. Sie schiessen in feinen Schuppen an, welche bitter schmecken und beim Kochen mit Wasser das schillernde Ansehen des Salicins hervorbringen, und die Lösung wird durch Bleiessig gefällt. Kosmann hält sie für einen eigenthümlichen Körper, welchen er im Französischen mit dem Masculinum Digitalin benennt.

Bonjean[1]) hat das Mutterkorn, Secale cornutum, einer Untersuchung unterworfen, woraus er bekanntlich ein sehr wirksames Heilmittel bereitet und zum Verkauf hält, bekannt unter dem Namen *Ergotina solubilis*, dessen Bereitung er aber nicht veröffentlicht hat. Er hat gezeigt, dass der Körper, welchen Wiggers Ergotin genannt hat (Jahresb. 1834, S. 319), und welcher auch nach dessen Vorschrift erhalten wird, nach gehöriger Reinigung durchaus nicht die medicinischen Eigenschaften besitzt, welche das Secale cornutum auszeichnen. Dieser wirksame Stoff ist ganz und gar in dem Wasserextract des Mutterkorns enthalten, welches auf die Weise bereitet wird, dass man dasselbe mit kaltem Wasser auszieht und die Lösung dann bis auf + 60° erhitzt, wobei das Albumin darin coagulirt. Die Flüssigkeit wird dann davon abfiltrirt und im Wasserbade bis zu einem Ex- Ergotin.

1) Traité théor. et pract. de l'ergot de Seigle etc. par J. Bonjean, Turin, Pomba et succes. 1845.

tract verdunstet, welches 13¼ Proc. vom Gewicht des angewandten Mutterkorns beträgt. Es ist braunroth und enthält das gewöhnliche, dem Fleischextract ähnliche Extract der Schwämme, Gummi, Zucker, und es gibt nach gehöriger Behandlung die Hälfte seines Gewichts an medicinisch wirksamem Ergotin. Er fügt hinzu[1]: „Die Methode, nach welcher es von den nicht wirksamen Bestandtheilen befreit wird, bewahre ich bis auf Weiteres als mein Privilegium.“

Dieses gereinigte Ergotin, wenn es auch nicht glückte dasselbe völlig zu reinigen, sondern nur etwa so, wie das rohe Emetin, hat folgende Eigenschaften: Es ist amorph, extractförmig, in Masse gesehen braun und in dünnen Schichten blutroth, weich, hat einen angenehmen Bratengeruch, schmeckt scharf und bitter, löst sich leicht in Wasser, die Lösung ist schön roth, klar und durchsichtig. Es ist unlöslich in Alkohol und wird durch diesen aus einer Lösung in Wasser gefällt, wenn man viel davon zusetzt. In Aether ist es ganz unauflöslich. — Es ist ein blutstillendes Heilmittel von grosser Wirksamkeit, so wohl innerlich als auch äusserlich auf durchschnittenen Pulsadern, und es bringt zur Contraction der Gebärmutter bei Geburten die bekannten Wirkungen hervor, ohne im Geringsten giftig zu wirken, wie dies mit dem Pulver von Mutterkorn stattfindet, wovon die Ursache, wie schon S. 437 angeführt worden ist, in dem eigenthümlichen fetten Oele liegt, welches bei Bonjean's Methode vollkommen abgeschieden wird.

Lactucon. Ich erwähnte im Jahresberichte 1843, S. 460, ei-

---

1) Traité théor. et prat. de l'ergot de Seigle etc. par J. Bonjean, Turin, Pomba et succes. 1845.

nes krystallisirenden Körpers, welchen Pagenstecher in Lactuca sativa gefunden hatte, und im Jahresberichte 1845, S. 522, eines Bestandtheils, welchen Aubergier darin fand. Einen anderen, wie es scheint, davon verschiedenen Körper hat Le Noir [1]) in dem eingetrockneten Milchsafte von Lactuca virosa gefunden. Er hat ihn *Lactucon* genannt. Dieser Saft wird aus Einschnitten in die Lactuca virosa, welche in der Moselgegend reichlich wild wächst, ganz so erhalten, wie man Opium sammelt, und kommt in den Apotheken der Rheingegenden in ½ Zoll grossen quadratischen Stücken vor, welche aussen braun und im Inneren weiss sind. Diese wurden zerkleinert, mit Alkohol ausgekocht und der Alkohol siedend abfiltrirt, worauf er beim Erkalten eine warzenförmige Krystallisation absetzte, welche wieder in siedenden Alkohol aufgelöst und mit Thierkohle behandelt wurde, um einen Farbstoff und einen bitteren Körper wegzunehmen. Das dann beim Erkalten daraus anschiessende Lactucon wurde noch durch ein Paar Umkrystallisirungen gereinigt.

Es bildet feine, farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, welche, wenn sie weniger rein sind, sich zu Warzen vereinigen. Am besten schiesst es aus Petroleum an. Es ist geschmack- und geruchlos, und zeigt keine bemerkbare Wirkungen auf den Organismus. Es schmilzt zwischen + 150° und + 200° und erstarrt dann durchsichtig wie Glas. In einem Strom von Kohlensäuregas lässt es sich überdestilliren, aber in einer Retorte, welche Luft enthält, kriecht es theils an dem Glase hinauf, theils wird es zerstört, wobei es sehr viel Essigsäure gibt. Beim Er-

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 83.

hitzen riecht es wie geschmolzenes Kautschuck. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Es ist völlig neutral und vereinigt sich nicht mit anderen Körpern. Chlor wirkt nicht darauf. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	81,18	40	81,12
Wasserstoff	10,91	64	10,78
Sauerstoff	7,91	3	8,10

In seiner Zusammensetzung unterscheidet es sich vom Betulin um 1 Aequivalent Wasserstoff.

Esenbeckin. Winckler [1]) hat die Rinde von Esenbeckia febrifuga untersucht und in dieser, ausser Chinovasäure, zwei von einander verschiedene Körper gefunden. wovon er den einen, welcher krystallisirt erhalten werden kann, *Esenbeckin* genannt hat.

1. Wurde das Pulver von der Rinde mit Aether ausgezogen, der grössere Theil des Aethers von der erhaltenen Lösung wieder abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit von einem dabei abgesetzten grünlichen Kautschuck abgegossen und verdunstet, so liess sie eine braungrüne fettige Masse zurück, woraus Alkohol den bitteren Bestandtheil auszog, mit Zurücklassung eines braungrünen, geschmacklosen Fetts. Die Lösung in Alkohol liess beim Verdunsten eine blassgelbe amorphe Masse zurück, aus welcher kaustisches Ammoniak die Chinovasäure auszog, mit Zurücklassung eines pulverförmigen, fast weissen bitteren Körpers, welcher einen sehr bitteren Geschmack besitzt, in Wasser unauflöslich ist, sich aber in Alkohol und in Aether auflöst, und welcher nach dem

1) Buchn. Repert. XLI, 314.

Verdunsten aus diesen Lösungen in Gestalt eines weissen, erdigen, abfärbenden Pulvers zurückbleibt. Es ist völlig neutral.

2. Wird die mit Aether ausgezogene Rinde mit 80 procentigem Alkohol so lange behandelt, als dieser noch etwas auflöst, und die Lösung im Wasserbade abdestillirt, so lässt sie eine dunkelgelbbraune, harzähnliche Masse zurück. Diese wurde mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron digerirt, bis diese noch concentrirter geworden war, wo sie dann eine braune Farbe und einen bitteren Geschmack hatte. Sie wurde abgegossen und kalt mit Aether behandelt, so lange dieser noch etwas auszog. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb dasselbe Gemenge von Chinovasäure und dem bitteren Körper zurück, wie in 1.

Nachdem diese ausgezogen worden waren, wurde die Salzlösung eingetrocknet und der Rückstand mit 90 procentigem Alkohol behandelt, welcher davon eine sehr dunkelbraune Farbe annahm, die so weit durch Thierkohle weggenommen werden konnte, dass die Lösung nur noch goldgelb war, und beim Verdunsten eine fast weisse, amorphe, bitter schmeckende Masse zurückliess. Diese wurde in einer geringeren Quantität starken Alkohols aufgelöst und die Lösung mit Aether vermischt, so lange dadurch Trübung stattfand. Das Ausgefällte sammelte sich zu einem braungelben Syrup an, welcher sich im Laufe einiger Tage mit Krystallen anfüllte, welche sich mit einem Gemenge von Alkohol und Aether sehr gut auswaschen liessen, und welche dann das Esenbeckin sind.

Diese Krystalle sind blättrig, höchst ähnlich dem Amygdalin, schmecken stark, aber rein und nicht unangenehm bitter, lösen sich in Wasser und in Al-

kohol aber nicht in Aether. Sie sind völlig neutral, vereinigen sich nicht mit anderen Körpern und ihre Lösung wird nicht durch Gerbsäure, so wie auch nicht durch Blei- und Silbersalze getrübt.

Glycyrrhizin. Lade[1]) hat eine sehr schöne Untersuchung über den Lakrizzucker oder das sogenannte Glycyrrhizin angestellt, welches wohl wegen der ihm mangelnden Gährungs-Fähigkeit eben so wenig zu den Zuckerarten gezählt werden darf, wie z. B. Orcin. Er zog ihn aus der Süssholzwurzel mit kaltem Wasser aus, verdunstete die Lösung, filtrirte ein dabei gebildetes grünliches Coagulum ab und fällte das Glycyrrhizin mit einer Säure, gewöhnlich mit Schwefelsäure aus, knetete den erhaltenen Niederschlag zuerst mit saurem Wasser, um ihn von der Mutterlauge zu befreien, und darauf mit reinem Wasser, und es glückte ihm zuletzt, dasselbe dadurch so völlig von der Säure zu befreien, dass, wenn es mit kohlensaurem Kalk gemengt und dann verbrannt wurde, die zurückbleibende Kalkerde keine Spur von Gyps enthielt. Auf diese Weise hatte er es sowohl frei von Säure als auch von unorganischen Basen erhalten, so dass es beim Verbrennen nur eine äusserst geringe Spur von Asche zurückliess.

Er gibt an, dass sich das so von ihm gereinigte Glycyrrhizin schwer in kaltem Wasser auflöst, aber viel reichlicher in siedendem Wasser, womit es eine Lösung bildet, welche beim Erkalten zu einer klaren braunen Gelée erstarrt. Viel leichter löst es sich in Alkohol und aus dieser Lösung bleibt es beim Verdunsten in Gestalt einer glänzend braunen, durchsichtigen Masse zurück, welche sich nach dem Trocknen

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 224.

zu Pulver zerreiben lässt, welches eine braungelbe Farbe hat. Diese Lösungen röthen stark Lackmuspapier. Seine braune Farbe kann nicht durch Thierkohle vermindert werden, daher er sie als demselselben angehörig betrachtet [1]). Reine Thierkohle fällt aus den Lösungen kein Glycyrrhizin, aber das, was noch Basen oder phosphorsauren Kalk enthält, vereinigt sich mit der Kohle, so dass die Lösung farblos und geschmacklos wird.

Das Glycyrrhizin hat, wie schon früher bekannt war, eine grosse Neigung sich mit Alkalien, Erden und Metalloxyden zu vereinigen, und es scheint daher mehr in die Reihe der Säuren zu gehören, als in eine andere Abtheilung von Pflanzenstoffen.

Lade glaubt, dass es in der Süssholzwurzel mit Ammoniak und mit Kalk verbunden vorkomme und dass es dadurch in Wasser leichter löslich sei, als im reinen und freien Zustande. Die Ursache seiner Fällung durch Säuren bestehe dann in der Vereinigung der Säure mit Basen und in der nachherigen Unlöslichkeit des Glycyrrhizins im sauren Wasser. Die Verbindung, welche es mit der Säure eingeht, ist sehr lose, so dass sie sich nicht auf einen bestimmten Punkt bringen lässt, weil die Säure völlig durch Wasser ausgewaschen werden kann.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe aufgelöst, und Wasser fällt es nicht wieder aus. Durch eine anhaltende Digestion mit der

---

1) Hierbei dürfte die Bemerkung zu machen sein, dass das braune Glycyrrhizin wahrscheinlich ein Verwandlungs-Product von dem ursprünglichen ist, und dass es sich gewiss nicht so gefärbt in der frisch ausgezogenen Wurzel befindet. Sowohl ich als auch Vogel d. J. haben es klar gelblich gehabt. Vielleicht ist es in der Wurzel farblos.

verdünnten Säure verwandelt es sich nicht in Traubenzucker.

Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,10	18	61,062
Wasserstoff	7,39	26	7,327
Sauerstoff	31,51	7	31,611

Um dieses Resultat genauer zu beurtheilen, wurde das Glycyrrhizin in Spiritus aufgelöst und die Lösung kalt mit einer Lösung von Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wurde mit Spiritus gut ausgewaschen, getrocknet und analysirt, wobei er zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	37,46	18	37,596
Wasserstoff	4,37	24	4,164
Sauerstoff	18,37	6	16,683
Bleioxyd	39,80	1	41,557

Daraus zeigt es sich, dass das Glycyrrhizin in freiem Zustande aus $\dot{H} + C^{18}H^{24}O^{6}$ zusammengesetzt ist [1]).

Durch eine Verrechnung, deren Ursache nicht eingesehen werden kann, hat Lade den Wasserstoffgehalt niedriger berechnet, als ihn die Analyse gab, und er hat die Formel $\dot{H}^{2} + C^{36}H^{44}O^{12}$ aufgestellt, wofür er in beiden Analysen ungefähr $\frac{1}{2}$ Procent Wasserstoff mehr bekam, als die Rechnung voraussetzt, aber dagegen zu wenig Kohlenstoff. Dass der

1) Vogel's Analyse (Jahresb. 1844, S. 381) hatte 61,656 Kohlenstoff, 7,667 Wasserstoff und 30,667 Sauerstoff gegeben, wonach derselbe die Formel $C^{16}H^{25}O^{5}$ berechnete. In der Bleioxydverbindung fand er 41,589 Proc. Bleioxyd, was vollkommen der oben berechneten Zusammensetzung entspricht.

Gehalt an Bleioxyd bei der Analyse des Bleisalzes zu niedrig ausfiel, liegt darin, dass das Salz, wie wir sogleich sehen werden, beim Waschen eine bleioxydreichere Verbindung abgiebt und zuletzt in zweifachsaures Salz übergeht.

Wird der Blei-Niederschlag mit Wasser, anstatt mit Spiritus, gewaschen, bis es daraus keine Bleioxydverbindung mehr auszieht, so bleibt eine Verbindung zurück, welche ebenfalls analysirt wurde, und welche der Formel $\dot{P}b\, C^{18}H^{24}O^{6} + \dot{H}\, C^{18}H^{24}O^{6}$ entsprach, welche aber nach seiner Berechnung 0,46 Proc. Wasserstoff zu viel und 1,54 Proc. Kohlenstoff zu wenig gab. — Diese beiden Bleiverbindungen waren gelbe Pulver, im Aeusseren einander völlig ähnlich.

Als er eine kalte Infusion der Wurzel mit Kalkmilch vermischte und das Gemisch kochte bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war, so bildete sich eine in der Flüssigkeit wenig lösliche basische Verbindung von Glycyrrhizin mit Kalkerde. Diese wurde gut ausgewaschen, mit Wasser angerührt, durch hineingeleitetes Kohlensäuregas zersetzt, die Lösung abfiltrirt, verdunstet, von dabei aufs Neue abgesetztem kohlensaurem Kalk befreit, und dann eingetrocknet. Dabei blieb eine lakrizähnliche Masse zurück, welche äusserst süss schmeckte, und in Alkohol ganz unauflöslich war. Aber sie konnte auf keinen bestimmten Verbindungspunkt mit Kalkerde gebracht werden. Vermuthlich war sie ein Gemenge von neutraler und basischer Verbindung.

Das Glycyrrhizin verwandelt sich auf eine eigenthümliche Weise durch stärkere und schwächere Salpetersäure (ob die Salpetersäure dabei mit Entwickelung von Stickoxydgas zersetzt wird, ist nicht ange-

führt worden). Nach einigem Kochen fällt Wasser einen braungelben Körper aus, welcher nach gehörigem Auswaschen mit siedendem Wasser und Trocknen ein leichtes gelbes Pulver bildet, welches bitter schmeckt und sauer reagirt. Es löst sich wenig in Wasser auf, was jedoch einen bitteren Geschmack davon annimmt. Alkohol löst es auf und Wasser scheidet es daraus wieder ab. Es wird auch von Aether aufgelöst. Es löst sich auch in Salpetersäure auf und wird beim Kochen durch diese nicht weiter verändert, sondern Wasser fällt es wieder aus. Beim Erhitzen bläht es sich auf, entzündet sich dann und verbrennt wie Wachs. Es vereinigt sich mit Alkalien und bildet damit eine orangegelbe Lösung, woraus es durch Säuren wieder gefällt wird. Die Verbindung mit Alkali gibt durch doppelte Zersetzung schwerlösliche Verbindungen mit Erden und Metalloxyden, welche sich beim Waschen einem Theil nach auflösen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	57,40	36	57,6
Wasserstoff	6,00	46	6,1
Sauerstoff	36,60	17	36,3

Das berechnete Resultat und die Formel können vielleicht nicht richtig sein, weil in den Analysen 0,1 bis 0,6 Procent Stickstoff gefunden wurde, welcher hier dem Sauerstoff zugefügt worden ist. Die Verbindung ist offenbar eine Säure, welche einen eigenthümlichen Namen und eine vollständigere Untersuchung verdient.

Aloë. E. Robiquet [1]) d. J. hat eine Untersuchung der Aloe socotrina mitgetheilt. Den eigenthümlichen Kör-

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 167, 241.

per *Aloëtin*, dem die Aloe ihre Wirksamkeit verdankt, und von dem sie hauptsächlich ausgemacht wird, reinigt er auf folgende Weise: Die Aloe wird mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung im Wasserbade bis zur Hälfte verdunstet. Darauf wird essigsaures Bleioxyd im schwachen Ueberschuss hinzugesetzt, wodurch ein gefärbter Niederschlag entstand, welcher Bleioxyd enthielt, verbunden mit Galläpfelsäure, Ulminsäure und vielleicht auch mit Albumin. Die abfiltrirte Lösung wird darauf mit einer Lösung von Bleizucker, die mit Ammoniak vermischt worden ist, versetzt, wodurch rein orangegelb gefärbtes Aloetin-Bleioxyd niedergeschlagen wird. Dieses wird gut ausgewaschen, aber gehörig geschützt gegen den Einfluss des Sonnenlichts, weil es dadurch einen Stich ins Grüne bekommt, und dann in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das abgeschiedene Aloetin bildet hierbei mit dem Wasser eine farblose Lösung, die man im luftleeren Raume verdunstet, wobei es dann in Gestalt eines schwach gelblichen, durchsichtigen Firnisses zurückbleibt, welcher sich in fast farblosen amorphen Blättchen ablöst. Es lässt sich verbrennen, ohne dabei Asche zurückzulassen. Von Wasser und Alkohol wird es leicht, aber von Aether nur wenig aufgelöst. Diese Lösungen haben den bekannten Geschmack und die medicinischen Wirkungen der Aloe.

Er betrachtet es nach seinen Versuchen, deren Einzelheiten nicht mitgetheilt werden, aus $C^6H^{28}O^{10}$ zusammengesetzt.

Eine Lösung von Aloetin in Wasser färbt sich allmälig immer mehr braun, was aber ziemlich langsam geschieht, und man kann also, wenn die Veränderung ihr Maximum erreicht hat, die Lösung ver-

dunsten und das braune Product erhalten, dessen Natur jedoch nicht näher untersucht worden ist. Lässt man die Veränderung in der Luft fortdauern, worauf ein Paar Monate hingehen, so bekommt die Lösung eine purpurrothe Farbe, und sie hinterlässt dann beim Verdunsten einen ähnlich gefärbten Rückstand, welcher ebenfalls nicht weiter untersucht wurde. Beide Producte sind in der Aloe, so wie sie im Handel vorkommt, gebildet enthalten.

Robiquet's Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit den Verwandlungen der Aloe.

1. Durch *Salpetersäure*. In Betreff der durch Salpetersäure hervorgebrachten, eigenthümlichen, merkwürdigen Chrysamminsäure (Jahresb. 1843, S. 467) führt er als eine Erklärung von Schunck's dort S. 476 angeführten Versuchen, bei welchen diese Säure mit kaustischem Ammoniak im Ueberschuss behandelt wurde, folgende Thatsachen an, deren Einzelheiten jedoch nicht in der Abhandlung mitgetheilt sind, woraus diese Mittheilung entnommen ist, nämlich:

a) Zweifach-chrysamminsaures Ammoniumoxyd wird kalt durch Ammoniak in ein neutrales aminsaures Ammoniumoxydsalz verwandelt, welches er chrysammate d'ammoniaque nennt, und welches bestehen muss aus:

1 Atom chrysamminsaurem Amoniumoxyd



$= \dot{A}m + \ddot{\ddot{N}}\ C^{15}H^{2}N^{2}O^{7}$



1 Atom Chrysamid $= NH^{2}\dddot{N}\ C^{15}H^{2}N^{2}O^{7}$

Robiquet gibt dafür die Formel $(C^{30}H^{12}N^{10}O^{25}) + NH^{3}$, welche aber nicht richtig sein kann.

b) Wird dieses Salz bis zu + 100° erhitzt, so geht 1 Atom Ammoniak weg und die Säure bleibt wasserhaltig zurück, indem das Åm in dem ersten

Gliede in $\dot{H}$ verwandelt worden ist. Diese Säure nennt er *Chrysammaminsäure*, aber er beschreibt nicht die Eigenschaften derselben, vermuthlich weil er glaubt, dass sie in Schunck's Versuchen gegeben seien.

c) Die Chrysammaminsäure bildet, wenn man sie mit starken Basen oder Säuren behandelt, wieder Chrysamminsäure und Ammoniak, und d) kocht man die Chrysammaminsäure mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure, so verwandelt sie sich in einen Körper, welcher aus $C^{30}H^{4}N^{8}O^{25}$ besteht, und welchen er *Chrysammalid* nennt, in welchen sich auch die Chrysamminsäure durch Kochen mit starken Säuren verwandelt.

2. Durch *trockne Destillation mit Kalk*. Werden 2 Theile pulverisirter Aloe in einer Retorte mit 1 Th. feingeriebenen ungelöschten Kalks bei schwach vermehrter Hitze und mit stark abgekühlter tubulirter Vorlage destillirt, so entwickeln sich im Anfange sehr viele brennbare Gase, begleitet von einem Oel. Es bildet sich Wasser, welches den Kalk löscht; man muss daher, so bald man sieht, dass sich ein weisser Rauch zeigt, das Feuer wegnehmen, worauf die Hitze, welche dann durch das Löschen des Kalks hervorgebracht wird, lange Zeit hinreicht, die Operation zu unterhalten, und wenn sie dann wieder anfängt abzunehmen, so wird das Feuer vorsichtig wieder untergelegt. Sobald die starke Gasentwickelung nachgelassen hat, kommt bloss Oel, worauf man aber nur so stark feuern darf, dass dieses Oel nur tropfenweise übergeht. Wenn die Retorte im Boden anfängt zu glühen, so bekommt man nichts mehr von diesem Oel, welches das Hauptproduct der Destillation ist. Aloisol.

Dieses Oel nennt er *Aloisol*, indessen erhält man

davon nicht mehr als 1 Procent vom Gewicht der Aloe.

Es ist aber noch nicht rein. Man bringt das Uebergegangene in eine Flasche, welche ganz davon angefüllt und verschlossen wird. Nach 12 Stunden hat sich das Oel oben auf angesammelt, und auf dem Boden des Wassers, welches sich darunter befindet, hat sich gewöhnlich ein wenig von einem schwereren Oel angesammelt, welches nicht mehr flüchtig ist.

Das Aloisol wird abgenommen und mit Barytwasser geschüttelt, welches eine Säure wegnimmt, womit es gemengt ist, und welche durch die Berührung mit der Luft gebildet wird. Darauf wird es über Chlorcalcium in einer angefüllten Flasche getrocknet und dann für sich rectificirt, am besten in einem Apparate, welcher vorher mit Wasserstoffgas gefüllt worden ist, und durch welchen während der Destillation ein schwacher Strom von diesem Gas geleitet wird. Was bei einer Temperatur von + 130° übergeht, ist reines Aloisol. Das nachfolgende ist weniger rein. Es muss in wohl angefüllten und nachher zugeschmolzenen Glasröhren aufgewahrt werden.

Das Aloisol ist farblos oder es hat einen schwachen Stich ins Gelbe, riecht stark und durchdringend, gleichzeitig an Amylalkohol und Bittermandelöl erinnernd. Sein Siedepunkt ist + 130°, specif. Gewicht = 0,877 bei + 15°, und es erstarrt nicht bei — 20°. In Wasser ist es vollkommen unauflöslich, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Bei und unter 0° absorbirt es Ammoniakgas, welches ein Paar Grad darüber wieder weggeht. Wird es in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und die Flüssigkeit schwach erwärmt, so fängt sie bald an das Silber zu Metall zu reduciren. Es

wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75, H = 12,5).

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,54	8	61,54
Wasserstoff	7,68	12	7,69
Sauerstoff	30,78	3	30,77

Robiquet hat nicht bemerkt, dass dieses die Zusammensetzung der wasserfreien Korksäure ist.

Verwandlungen. 1) Auf *Kosten der Luft.* Giesst man auf den Boden einer cylindrischen Flasche eine Lösung von Kali, darüber mittelst eines Trichters, dessen Röhre auswärts gebogen ist, eine Schicht Wasser in der Art, dass es sich nicht mit dem Kali vermischt und in der obersten Schicht keine Spur Kali enthält, und oben auf dieses Wasser eine Schicht Aloisol, welches mit der Luft in Berührung bleibt, so sieht man bald, dass sich ein röthlicher ölartiger Körper bildet, welcher in dem Wasser hinabfliesst und darunter von dem Kali aufgelöst wird. Allmälig hat sich dann das Aloisol in diesen Körper verwandelt, welcher eine neue Säure ist, die Robiquet *Aloisolsäure* nennt. Dieselbe Säure bildet sich auch, wenn man das Aloisol in Wasser mit Chlor behandelt, wobei sich ausserdem nichts anderes als Salzsäure bildet. Die Aloisolsäure fällt dann in dem Maasse, wie sie sich bildet, in der Flüssigkeit zu Boden. Aus der Verbindung mit Kali wird sie durch Säuren ausgefällt. Aloisolsäure.

Sie ist flüssig, ölähnlich, rothbraun, riecht nach Bibergeil, ist nicht flüchtig und fängt bei + 250° an, unter Kochen zersetzt zu werden. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Sie ist eine schwache Säure; das damit gesättigte Kali reagirt noch alkalisch, und kohlensaures Kali löst sie ohne Entwickelung von Kohlensäure auf, in-

dem sich zweifach-kohlensäures Alkali bildet. Ihre Salze sind amorph. Das Barytsalz bildet eine weisse Erde, welche jedoch sauer reagirt. Nach völligem Austrocknen im luftleeren Raume zieht Aether die Säure von den Basen aus. Sie ist nicht analysirt worden.

Das jetzt Angeführte scheint darzulegen, dass die sogenannte Aloisolsäure nicht den Namen einer Säure erhalten muss, sondern dass sie den neutralen in Alkali löslichen Stoffen angehört. Aber Robiquet wollte aus unzureichenden Gründen zeigen, dass sein Aloisol ein Aldehyd sei' und sich als solches in eine eigenthümliche Säure verwandele. Dieser Körper verändert sich ausserdem in Berührung mit Luft noch weiter, wobei er am Ende harzähnlich wird.

2) Durch *Chromsäure* in Wasser findet eine heftige Zersetzung statt, bei welcher sich Kohlensäuregas entwickelt und mit den weggehenden Dämpfen eine geringe Portion Bittermandelöl folgt, während der grösste Theil eine theerartige Masse bildet, welche von der sogenannten Aloisolsäure und einem orangerothen Harz ausgemacht wird.

3) Durch *Chlor.* Leitet man Chlorgas in eine etwas concentrirte Lösung von Aloe in Wasser, so entstehen mehrere Producte nach einander. Zuerst umkleiden sich die Gasblasen mit einer Haut von gelben Flocken, welche sich bald in Menge ansammeln und niederfallen, welche aber nicht untersucht wurden. Wenn dann die Bildung derselben aufgehört hat, so bekommt die Lösung immer mehr einen Stich ins Grüne, welche Farbe auch der Niederschlag annimmt, welche aber nach 24 bis 36 Stunden lang fortgesetztem Einleiten wieder verschwindet, worauf

sich das Ganze in Salzsäure, Kohlensaure und Oxalsäure aufgelöst hat.

Wird aber das Einleiten unterbrochen, wenn der Niederschlag am tiefsten grün gefärbt ist, und dieser dann ausgewaschen, zuerst mit Wasser und darauf mit kaltem Alkohol, welcher ein braunes Harz auszieht, so löst darauf siedender Alkohol einen Körper auf, welcher krystallisirt erhalten werden kann, während eine röthlich blaue Masse ungelöst zurückbleibt, welche aus Gyps besteht, blau gefärbt durch Albumin, aber in der daraus durch Salzsäure hervorgebrachten blauen Modification.

Der Alkohol setzt, nachdem ein guter Theil davon abdestillirt worden ist, nadelförmige Krystalle ab, welche sich durch Alkohol farblos waschen lassen, und welche dann eine Verbindung von Kohlenstoff mit Chlor und Sauerstoff sind, welche er *Chloraloile* nennt.

Es bildet feine, seideglänzende, farblose Nadeln, schmilzt bei + 140° und erstarrt dann wieder zu parallelepipedischen Krystallen. Es kocht bei + 155° und destillirt dann unverändert über, wobei es grösstentheils im Halse der Retorte krystallisirt. Es ist unlöslich in Wasser und fast auch in kaltem Alkohol. Aus einer concentrirten Lösung in siedendem Alkohol erstarrt es zu einem gelatinösen Filz von Krystallen. Es wird auch von siedendem Aether aufgelöst. Ohne Angabe der Resultate der analytischen Versuche gibt er an, dass es aus $C^{15}Cl^{2}O^{5}$ bestehe. Durch Kochen mit Kalihydrat wird es in Chlorkalium und kohlensaures Kali verwandelt. Aber dieses hat unter keiner anderen Bedingung einen richtigen Zusammenhang, als dass sich dabei eine grosse Menge Wasserstoffgas entwickelt, worüber jedoch kein Wort

angeführt wird. In kaustischem Ammoniak löst es sich mit zuerst gelber und darauf mit rother Farbe auf, und Säuren fällen dann einen veränderten gelben Körper aus, aber beim Verdunsten der Ammoniaklösung soll nur Salmiak zurückbleiben. Durch Barytwasser wird es mit Purpurfarbe aufgelöst, welche beim Verdunsten wieder verschwindet, unter Absetzung von Chlorbarium.

Robiquet scheint nicht bemerkt zu haben, dass alle diese Verwandlungen offenbar mit der angenommenen Zusammensetzung im Widerspruch stehen.

Wird Aloe in Alkohol von 0,80 specif. Gewicht aufgelöst und Chlor in die Lösung eingeleitet, so theilt sie sich zuletzt in zwei Flüssigkeiten, von denen die obere eine Lösung von den gewöhnlichen Producten der Verwandlung des Alkohols durch Chlor in Alkohol ist, und die untere eine halbflüssige, orangerothe, harzähnliche Masse bildet, welche einen Theil jener Producte hartnäckig zurückhält. Man unterbricht die Operation, wenn die Lösung von dieser eine blass orangegelbe Farbe angenommen hat, und erhitzt die Flüssigkeit auf + 60° bis + 80° in einem offenen Gefässe zwei Stunden lang oder bis Salzsäure, Aldehyd und Essigäther verdunstet sind, worauf man sie mit ihrem doppeltem Volum Wasser verdünnt, welches ein orangerothes Harz ausfällt, welches gewaschen und darauf mit Wasser gekocht wird, wobei noch mehr Salzsäure weggeht und sich das Harz in der Flüssigkeit aufschlämmt. Wird die Flüssigkeit siedend filtrirt, so setzt sie beim Erkalten ein feines gelbes Krystallpulver ab, einen Körper den er *Chloralise* nennt. Er wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit kleinen Quantitäten Aether gewaschen und darauf in siedenden Alkohol aufgelöst, woraus er

beim Erkalten in schwefelgelben, seideglänzenden, biegsamen, geruchlosen Nadeln anschiesst.

Er schmilzt unverändert bei + 70°, bei + 180° fängt er an sich aufzublähen und rothbraun zu werden, und bei + 200° wird er gänzlich zerstört, wobei er Salzsäure und braunes Oel gibt. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber leicht, auflöslich in siedendem. Von Alkohol wird er leicht aber von siedendem Aether wenig aufgelöst. Er soll nach seiner Angabe aus $C^{10}H^{8}Cl^{2}O$ bestehen. Er löst sich sowohl in Alkalien als auch in Säuren auf und wird in beiden Fällen zerstört. Beim Kochen mit Kali wird er zuletzt in Chlorkalium und in kohlensaures Kali verwandelt, eine der Formel eben so widersprechende Verwandlung wie die vorhergehende.

Das gelbe Harz ist in Alkohol, Aether und Alkali auflöslich. Durch Salpetersäure wird es zuerst roth, darauf löst es sich im Sieden auf, die Farbe verschwindet, und es geht in Kohlensäure und in Ameisensäure über.

Die angeführte Arbeit scheint einem Anfänger auf dem Felde der Chemie anzugehören, aber sie hat als solche doch ihre Verdienste.

Gährung und ihre Producte. Hefe.

Zur Beantwortung der Frage, ob Hefe ein organisirter Körper sei, welcher die Gährung nur so lange zu erregen im Stande ist, als er seine organische Ganzheit behalten hat, sind von Lüdersdorff [1]) einige Versuche angestellt worden. Er rieb 1 Gramm frischer Hefe auf einem Reibstein mit dem Läufer eine Stunde lang, bis alle Zellen zerstört worden waren, und stellte 1 Gramm von derselben Hefe auf einem anderen Steine eben so lange Zeit daneben;

1) Poggend. Ann. LXVII, 408.

darauf wurden beide, aber jede für sich, mit einer Lösung von 1 Theil Traubenzucker in 10 Theilen Wasser vermischt und damit einer Temperatur von + 35° ausgesetzt. In der Flüssigkeit, welche die zerriebene Hefe enthielt, trat keine Gährung ein, während dagegen die nicht zerriebene Hefe in 48 Stunden allen Zucker in Alkohol verwandelt hatte. Wenn nicht die Frage schon früher beantwortet gewesen wäre, so hätte das Resultat dieser Versuche entscheidend scheinen können.

Scherer [1]) hat dagegen einige Einwendungen gemacht, entnommen von der sogenannten Essigmutter, worin nicht das häutige Gewebe das ist, was die saure Gährung bewirkt, womit jedoch nichts entschieden ist.

Es ist gerade nicht gewöhnlich, dass *deutsche* Naturforscher ihrer Zeit nicht mit folgen. Diese Frage ist nämlich schon auf eine entscheidende Weise von Mulder (Jahresb. 1846, S. 720) beantwortet worden, durch zwei sehr schöne Untersuchungen, von denen die eine darin bestand, dass er aus der Hefe mit lauwarmem Wasser den Körper auszog, welcher die Gährung erregt, die Lösung abfiltrirte und mit einer Lösung von Traubenzucker vermischte, wodurch dieser in völlige Gährung versetzt wurde. Nachdem der proteinartige Körper ausgezogen worden, waren die Hefezellen noch unbeschädigt, aber sie erregten in einer Zuckerlösung keine Gährung mehr. Bei der zweiten Untersuchung wurde Hefe mit einer starken Lösung von Zucker bei einer Temperatur übergossen, in der keine Gährung stattfindet. In Folge der leichteren Exosmose, wenn der Inhalt der Hefezellen ge-

1) Poggend. Ann. LXIX, 157.

gen Zucker ausgetauscht wurde, geschah die Extraction viel rascher, und die dann abfiltrirte Zuckerlösung war in eine flüssige Hefe verwandelt, womit er unter geeigneten Umständen anderen Zucker in Gährung versetzte. Es ist also klar, dass die Organisation der Zelle für den Gährungsprocess keine Bedeutung hat. Es bleibt noch zu erforschen übrig, warum der die Gährung erregende Körper durch das 1 stündige Reiben in der Luft bei den Versuchen von Lüdersdorff jenes Vermögen verloren hat.

Calvert[1]) hat angeführt, dass die Gährung, nachdem die Brauer in Frankreich angefangen haben, Stärkezucker zur Bereitung von Bier anzuwenden, sehr häufig unvollständig stattfindet und dass die gährende Flüssigkeit, wie man dies nennt, lang wird (bière tournée à l'huile). Er hat gefunden, dass die Ursache davon in einer sehr geringen Quantität Schwefelsäure liegt, welche der Stärkesyrup enthält, $\frac{1}{60000}$ bis $\frac{1}{80000}$. Das Vermögen der Schwefelsäure, die Gährung zu verhindern, ist bekannt. Er versuchte daher, eine Mischung von reinen Materialien zur Gährung anzusetzen, und eine zweite von denselben Materialien, aber mit einem Zusatz von $\frac{1}{15000}$ reiner Schwefelsäure. Beide geriethen in Gährung, aber die letzte Mischung gab in einerlei Zeit nur halb so viel Kohlensäuregas, wie die erste. Calvert macht einige Vorschläge, wie dieser Uebelstand vermieden werden soll. Der einfachste scheint mir der zu sein, dass man rohen Weinstein bis zur Sättigung in kohlensaurem Kali auflösen, und mit einer getroffenen Quantität davon die Schwefelsäure sättigen Schleimige Gährung.

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 92.

soll; das saure Salz, welches dadurch niedergeschlagen wird, verhindert die Gährung nicht.

Weingährung. Liebig hatte vorgeschlagen, man müsse die Gährung des Weins dadurch verbessern, dass man dabei dieselbe Gährungsweise in Anwendung bringe, wie bei dem baierschen Bier, oder die sogenannte Untergährung. Oppmann und Schubert hatten darauf diesen Rath befolgt und dabei ein weit schlechteres Resultat erhalten, was von einer dritten Person in einer baierschen Zeitung (dem Landboten) mitgetheilt wurde, mit der Bemerkung, dass Liebig seiner Phantasie ungebührlich grosse Freiheit lasse. Liebig[1]) hat darauf mit der ihm eignen Humanität geantwortet, dass die Versuche seiner Widersacher "liederlich und ohne alle Kenntnisse angestellt seien." Man begreift leicht, welches Beweis-Vermögen solche Kraftworte haben können, besonders da Liebig hinzufügt, dass Schubert, welcher seine Versuche im Kleinen angestellt habe, ein ganz anderes Resultat erhalten haben würde, wenn er die Oeffnung des Gefässes mit — *Papier* bedeckt gehabt hätte.

Crasso[2]) hat durch einige Versuche im grösseren Maassstabe den Ausschlag in dieser Frage gegeben, indem er gezeigt hat, dass wenn die Gährung nach Art des Biers in einem Gefäss mit weiter Oeffnung und mit aufliegendem Deckel geschieht, nach diesem Gährungs-Verfahren eben so guter Wein erhalten wird, wie nach dem gewöhnlicheren.

Bier. Bley[3]) hat Analysen verschiedener deutscher

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. LVII, 118.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 359.
3) Archiv d. Pharm. XLVI, 146.

Biersorten mitgetheilt, die Einzelheiten der Resultate gehören eigentlich in die Technologie. Er fand in den verschiedenen Sorten 0,95 bis 9,5 Procent Alkohol, meistens 5 und 8 Proc. Das Malzextract betrug 4,3 bis 9,6 Proc. Das alkoholreichste war baiersches Lagerbier von der Schlossbrauerei zu Ballenstedt, welches enthielt: 9,5 Proc. Alkohol, 5,46 Malzextract, 0,119 Proc. Kohlensäure und 0,0052 Proc. Essigsäure.

Feste Stoffe im Wein.

Filhol [1]) hat die Quantität des Rückstandes von der Verdunstung mehrerer französischer Weine bis zur Trockne untersucht. Er variirte am gewöhnlichsten auf ein Liter von dem Weine zwischen 22 bis 24 Grammen. Von zweien fand er ihn = 25 und von einem = 28 Grammen. Einige wenige enthielten weniger als 22, aber nicht unter 19 Grammen.

Alkohol in geringen Quantitäten zu entdecken.

R. D. Thomson [2]) gibt folgende Methode an, um eine Flüssigkeit auf einen Gehalt an Alkohol zu prüfen, vorausgesetzt, dass er so geringe ist, dass er nicht auf andere Weise erkannt werden kann. Ist die Flüssigkeit sauer, so wird sie mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und dann $\frac{1}{8}$ davon abdestillirt. Das Destillat wird mit wenig Chromsäure, oder in Ermangelung derselben mit zweifach-chromsaurem Kali und wenig Schwefelsäure versetzt. Von einem Tropfen Alkohol auf eine Unze Wasser wird die Chromsäure reducirt und der Alkohol in Aldehyd verwandelt, deutlich erkennbar an seinem Geruch.

Aether. Bereitung desselben.

Boissenot [3]) hat eine, wie es scheinen will, sehr zweckmässige Veränderung an dem Soltmann-

1) Journ. de Chim. med. 2 S. II, 436.
2) Chem. Gaz. Nr. 101, 11.
3) Journ. de Ch. med. 1 S. II, 538.

schen Apparat zur Bereitung von Aether in einem fortdauernden Strom angegeben. Anstatt einer Retorte wendet er einen Kolben von passender Grösse an, dessen Hals dicht mit einem guten Kork verschlossen ist, durch welchen zwei Röhren gehen, eine, welche den Alkohol in das bis zu + 160° erhitzte Säuregemisch leitet, und die zweite, welche die Aetherdämpfe ableitet. Diese letztere endigt unmittelbar unter dem Kork und ist so lang, dass sie durch die Wand bis in ein benachbartes Zimmer reicht, wo die Dämpfe in einer Kühlgeräthschaft condensirt werden und der Aether aufgesammelt wird. Dadurch wird alle Gefahr vor einer Entzündung vermieden, welche so leicht durch unvorsichtige Feuerung im Ofen stattfindet, welcher die Sandkapelle trägt, worin der Kolben erhitzt wird. Eine dritte Oeffnung in dem Korke, durch welche ein Thermometer bis in das Säuregemisch reichend eingesetzt ist, um danach das Feuer zu reguliren, scheint jedoch eine wesentliche, aber leicht einzurichtende Zugabe zu sein.

Aethyloxydverbindungen. Schwefligsaures Aethyloxyd.

Ebelmen und Bouquet[1]) haben die früher unbekannt gewesene Verbindung von schwefliger Säure mit Aethyloxyd dargestellt. Man vermischt Chlorschwefel mit wasserfreiem Alkohol in kleinen Portionen nach einander, so lange sich noch Salzsäuregas entwickelt und Schwefel abgeschieden wird. Das Gemisch wird darauf mit einem eingesetzten Thermometer destillirt. Bei + 80° gehen Alkohol und Salzsäure weg, worauf das Thermometer bedeutend steigt bis zu + 150°. Dann wird eine neue Vorlage angelegt und die Destillation bis zu + 170° fortgesetzt, worauf geschmolzener Schwefel zurückbleibt. Das Destillat wird für

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 66.

sich rectificirt, bis der Siedepunkt unveränderlich + 160° geworden ist.

Diese Aetherart ist farblos, riecht münzeähnlich, schmeckt kühlend und darauf brennend, zuletzt etwas schweflig. Ihr specif. Gewicht ist 1,085 bei + 16°, und bei 0° ist es = 1,106. Sie lässt sich schwierig entzünden und verbrennt mit blauer, nach schwefliger Säure riechender Flamme. Ihr Siedepunkt liegt, wie bereits angeführt wurde, bei + 160°. Sie löst sich nicht in Wasser auf, aber sie verwandelt sich damit allmälig in schweflige Säure und in Alkohol. Sie löst sich leicht in Alkohol und wird durch Wasser daraus niedergeschlagen, aber sie fängt dann bald an zersetzt zu werden. Selbst durch die Feuchtigkeit der Luft fängt der Aether bald an zersetzt zu werden. Alkali zersetzt ihn sogleich. Er besteht aus $C^4H^{10}O + \ddot{S}$. Er verwandelt sich durch Chlor in Schwefelbiacichlorid und in Oxalaci-Quinquechlorid, welche zusammen ein ölartiges Liquidum bilden, das durch Wasser getrennt wird. Die Zersetzung geschieht also in derselben Art, wie bei jedem der Bestandtheile für sich.

Doppelsalze von phosphorigsaurem Aethyloxyd.

Wurtz[1]), dessen Untersuchungen über zweifach-phosphorigsaures Aethyloxyd im vorigen Jahresberichte, S. 733, erwähnt wurden, hat einige Doppelsalze davon beschrieben. Das *Kalisalz* bildet einen nicht krystallisirenden Körper. Das *Barytsalz* trocknet im luftleeren Raume zu einer weissen, amorphen Masse ein, welche sich leicht pulverisiren lässt aber zerfliesslich ist. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether auf, sondern dieser schlägt sie aus Alkohol nieder. Das Salz kann tro-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 218.

cken aufbewahrt werden, aber in Wasser aufgelöst zersetzt es sich allmälig in zweifach-phosphorigsaure Baryterde, welche auskrystallisirt, und in Alkohol. Das *Bleioxydsalz* schiesst in feinen, glänzenden Blättern an, die sich zart anfühlen, in Wasser und in Alkohol lösen, aber in Aether unauflöslich sind. Die Lösung davon in Wasser wird ähnlich wie die des Barytsalzes zersetzt. Das *Kupferoxydsalz* ist eine blaue, zerfliessliche Masse, woraus sich allmälig metallisches Kupfer absetzt.

Borsaures Aethyloxyd.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1846, S. 751, dass Ebelmen zweifach-borsaures Aethyloxyd entdeckt hat [1]). Er hat nachher in Gesellschaft mit Bouquet [2]) noch Verbindungen nach anderen Verhältnissen aufgefunden. Sie bereiten gasförmiges Borsuperchlorid auf die Weise, dass sie Borsäure mit Kohlenpulver vermischen, das Gemisch bis zum starken Glühen erhitzen und dann diese Masse in ein Porcellanrohr in einer so langen Schicht einfüllen, wie das Rohr erhitzt werden soll. Dann wird die Masse bis zum völligen Rothglühen erhitzt und trocknes Chlorgas hindurch geleitet, welches sich mit so grosser Leichtigkeit in Borsuperchlorid verwandelt, dass dem Gase kein freies Chlorgas folgt, wenn nicht am Ende ein Mangel an Borsäure entsteht. Das Borsuperchloridgas, welches mit Kohlenoxydgas gemengt ist, wird in wasserfreien Alkohol geleitet, welcher aussen mit Eis oder Schnee und Wasser abgekühlt erhalten wird. Nach einer kürzeren oder längeren Zeit, welche von der angewandten Quantität des Alkohols abhängt, theilt sich dieser in zwei Schichten, von denen die obere

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 129.
2) Das. XVII, 54.

leichtere borsaures Aethyloxyd, und die untere, welche eine gelbe Farbe hat, Alkohol mit Salzsäure gesättigt ist. Man darf die Operation nicht so lange fortsetzen, dass dem Superchlorid freies Chlor zu folgen anfängt. Die obere Schicht wird abgegossen, mit wenig wasserfreiem Alkohol vermischt und mit eingesetztem Thermometer destillirt. Zuerst geht bei einer gewissen Temperatur ein sehr saurer Alkohol über, worauf sich der Siedepunkt rasch auf + 115° erhöht. Dann wird die Vorlage gewechselt und die Destillation fortgesetzt bis zu + 125°, wobei der grösste Theil übergeht. Was dann in der Retorte zurückbleibt erstarrt beim Erkalten glasähnlich.

Das Destillat wird umdestillirt, wobei es ein Product gibt, welches bei + 119° überdestillirt.

Dieses ist eine farblose, höchst bewegliche, ätherartige Flüssigkeit, riecht eigenthümlich angenehm und schmeckt erwärmend bitter. Sein specif. Gewicht ist = 0,8849. Nach dem Anzünden verbrennt es mit grüner Flamme und einem dicken Rauch von Borsäure, ohne Rückstand. Es löst sich in Wasser auf, wodurch es sich aber sogleich in Alkohol und in Borsäure verwandelt. Dieselbe Verwandlung erleidet es auch durch die Feuchtigkeit der Luft. Von wasserfreiem Alkohol wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. Seine Zusammensetzung ist = $3C^4H^{10}O + \dddot{B}$, oder $\dot{A}e^3\dddot{B}$, und sein specif. Gewicht in Gasform nach Versuchen = 5,14, nach der Rechnung = 5,068.

Der glasähnliche, feste Rückstand in der Retorte ist ebenfalls eine Verbindung von Borsäure mit Aethyloxyd, die aber in keinem bestimmten Verhältnisse zusammengesetzt erhalten wurde. Er enthielt mehr Aethyloxyd, als das zweifach-borsaure Aethyloxyd.

Kieselsaures Aethyloxyd.

Den im Jahresberichte 1846, S. 753, angeführten Aetherarten hat Ebelmen [1]) noch eine dritte hinzugefügt, welche erhalten wird, wenn man die nach der Formel $\dot{A}e^{3}\dddot{S}i^{2}$ zusammengesetzte mit einer geringen Quantität wasserhaltigem Alkohol vermischt und destillirt. Zuerst geht dann Alkohol über und darauf folgt $\dot{A}e^{3}\dddot{S}i$, bis der Siedepunkt auf + 360° gestiegen ist, worauf man der Masse in der Retorte eine besondere Aufmerksamkeit widmet, indem man, wenn sie zähe wird und die Blasen schwierig hindurch aufsteigen, die Destillation unterbricht. Beim Erkalten erstarrt sie dann glasähnlich.

Sie besteht aus $2\dot{A}e\dddot{S}i + \dot{A}e\dddot{S}i^{2}$. Ebelmen nennt sie Quadrisilicate ethylique.

Es ist merkwürdig, dass von diesen beiden Säuren nicht die völlig neutralen Aethyloxyd-Verbindungen erhalten werden konnten.

Carbaminsaures Aethyloxyd.

Wurtz [2]) hat eine neue Bereitungsmethode des carbaminsauren Aethyloxyds (Urethan), Jahresb. 1847, S. 780, angegeben, welche darin besteht, dass man Chlorcyan in Wasser auflöst und die Lösung einige Stunden lang einer gelinden Digestion oder dem Sonnenlichte aussetzt, bis aller Geruch nach Chlorcyan verschwunden ist. Dabei krystallisirt auch Salmiak aus, gebildet auf Kosten eines Theils von dem Stickstoff des Cyans. Das Klare wird abgegossen und destillirt, wobei zuerst Aethylchlorür übergeht, darauf folgt Alkohol, nach dessen beendigtem Uebergehen der Siedepunkt steigt und carbaminsaures Aethyloxyd sich in breiten blättrigen Krystallen sublimirt.

Allophansaures Aethyloxyd.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 734,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 152.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII.

der Untersuchungen von **Wöhler** und **Liebig** über den sogenannten Cyansäure-Aether, in dem sie jetzt eine ganz andere Säure gefunden haben. Die Verhältnisse dieser Säure, der sie den Namen *Allophansäure* gegeben haben, sind nun näher angegeben worden [1]).

Ich glaube, dass sich die rationelle Zusammensetzung dieser Säure auf folgende Weise mit Zuversicht darlegen lässt: Zwei Atome wasserhaltiger Cyansäure geben bekanntlich mit 2 At. Wasser 1 Atom Urenoxydammoniak oder Harnstoff und 2 Atome Kohlensäure. Werden sie dagegen mit 1 Atom Wasser zersetzt, was stattfinden muss, wenn sie 1 Atom Alkohol in 1 Atom Aethyloxyd und 1 Atom Wasser verwandeln, so fehlt 1 Aequivalent Wasserstoff für die Bildung von Ammoniak, und 1 Atom Sauerstoff für das eine Atom Kohlensäure; in Folge davon bilden sich 1 Atom Urenoxydamid und 1 Atom Kohlenoxyd, d. h. 1 Atom Karbamid, gepaart mit 1 Atom Urenoxyd $= NH^2\dot{C} + C^2H^2N^2O^2$, womit sich 1 Atom Kohlensäure vereinigt zu einer mit Urenoxyd gepaarten Carbaminsäure, welche das aus dem Alkohol gebildete Atom Aethyloxyd aufnimmt. Die Formel der Säure wird dann $\ddot{C} + \dot{C}NH^2 + C^2H^2N^2O^2$, und ihr rationeller Name *Urenoxyd-Carbaminsäure*, oder kürzer *Urencarbaminsäure*. Der Leser erinnert sich, dass die empirische Formel der Säure $= C^4H^6N^4O^5$ ist und dass sie dieselbe Anzahl von Atomen der angeführten Elemente enthält, wie in der rationellen. Wird die Säure von Basen durch stärkere Säuren abgeschieden, so kommt noch 1 Atom Wasser hinzu, wodurch die gewöhnliche Verwandlung in 2 Atome

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 291.

Kohlensäure und 1 Atom Urenoxydammoniak (Harnstoff) stattfindet, wie auch W. und L. gezeigt haben.

Zimmtsaures Aethyloxyd.

Ich führte im Jahresberichte 1843, S. 402, an, dass Plantamour bei der Analyse des Perubalsams zimmtsaures Aethyloxyd erhalten hat. E. Kopp [1]), welcher diese Aetherarten direct aus Zimmtsäure und Alkohol durch Sättigen mit Salzsäuregas bereitete, fand den Siedepunkt derselben bei + 262°. Da nun Plantamour's Flüssigkeit bei + 205° kochte, so glaubte er, dass sie nicht zimmtsaures Aethyloxyd gewesen sein könnte. Es gibt jedoch noch einen anderen und wahrscheinlicheren Grund davon, nämlich dass die Zahl 205° ein Schreib- oder Druckfehler ist, weil Plantamour angibt, dass sein Aether durch Kalihydrat in Zimmtsäure und Alkohol zersetzt wird, und er ausserdem dafür die Zusammensetzung des zimmtsauren Aethyloxyds erhielt.

Erythrinsaures Aethyloxyd.

Schunck [2]) hat gefunden, dass wenn man Erythrinsäure mit Alkohol kocht, sich diese Verbindung so rasch bildet, dass man die Säure aus der Flechte niemals durch Alkohol ausziehen kann, ohne dass sie sich nicht in diese Aetherart verwandelt. Beim Verdunsten des Alkohols schiesst es in Krystallen an.

Es krystallisirt in Prismen, ist anfangs geschmacklos, schmeckt aber hintennach brennend, schmilzt beim Erhitzen, lässt sich, ähnlich einem Oel, überdestilliren, erstarrt dann aber krystallinisch in der Vorlage. Es löst sich in siedendem Wasser auf und ein Ueberschuss schmilzt darin zu ölähnlichen Tropfen, welche zu Boden sinken. Beim Erkalten wird die

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 281.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 456.

Lösung zuerst milchig und darauf schiesst der grösste Theil von dem Aufgelösten in Nadeln und Blättern an. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Es vereinigt sich, gleichwie lekanorsaures Aethyloxyd, mit Basen und löst sich daher in Alkali, in Barytwasser und in Kalkwasser, aber beim Kochen wird es durch die Base zersetzt in Alkohol und in erythrinsaures Salz. Aus der Verbindung mit Basen wird es durch Säuren unverändert abgeschieden. Es reducirt Goldchlorid und salpetersaures Silberoxyd, wenn man Ammoniak hinzufügt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	60,72	48	61,45
Wasserstoff	6,14	46	6,19
Sauerstoff	33,14	15	32,36

$= C^4H^{10}O + C^{44}H^{36}O^{14}$.

Behenstearinsaures Aethyloxyd.

Walter[1]) hat das behenstearinsaure Aethyloxyd untersucht. Es wird eben so erhalten, wie die Aetherarten der fetten Säuren im Allgemeinen, durch Auflösen der Säure in Alkohol und Sättigen der erhitzten Lösung mit Salzsäuregas, woraus es dann beim Erkalten in Gestalt einer krystallinischen Masse anschiesst, welche keine bestimmte Krystalle zeigt, und welche durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Es ist so leicht schmelzbar, dass es schon durch die Wärme der Hand zerfliesst. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,0, H = 12,5):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,8	34	75,5
Wasserstoff	12,7	68	12,6
Sauerstoff	11,5	4	11,9

$= C^4H^{10}O + C^{30}H^{58}O^3$.

1) Compt. rend. XXII, 1144.

Zweifach-schleimsaures Aethyloxyd, Mucamid, und Pyromucamid.

Malaguti[1]) hat ein zweifach-schleimsaures Aethyloxyd dargestellt. Bei der Bereitung des schleimsauren Aethyloxyds ist es häufig der Fall, dass eine Lösung des noch nicht reinen Aethers, den man zur Reinigung in Wasser aufgelöst hat, einen bedeutenden Geruch nach Alkohol annimmt, worauf die verdunstete Lösung einen Rückstand hinterlässt, welcher dem schleimsauren Aethyloxyd nicht mehr ähnlich aussieht. Er wird mit ein wenig Alkohol behandelt, welcher auflöst, was von dem letzteren noch darin zurückgeblieben sein kann. Darauf wird es in Wasser aufgelöst und 3 bis 4 Mal umkrystallisirt. Es ist rein, wenn die Lösung nicht mehr durch Ammoniak getrübt wird.

Es schiesst in feinen, geraden Prismen an, deren Basis ein Parallelogramm ist, aber zusammengewachsen, so dass es amianthähnlich aussieht. Es schmeckt sauer, schmilzt bei + 190°, aber verändert, und erstarrt glasähnlich, bleibt jedoch weich und wird nach längerer Zeit opak. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, aber wenig löslich in Alkohol. Er fand es zusammengesetzt aus $C^{16}H^{28}O^{16}$, oder aus oder aus $(C^4H^{10}O + C^6H^8O^7) + (\dot{H} + C^6H^8O^7)$.

Von den Doppelsalzen dieser Verbindung ist nur das mit Ammoniumoxyd untersucht worden, welches durch Sättigen mit Ammoniakgas erhalten wurde, wobei 1 Aequivalent Ammoniak in das letzte Glied eintrat. Das Salz ist geschmacklos und zeigt eine schwache saure Reaction. Die Lösung desselben fällt die Salze von Baryterde, Strontianerde, Bleioxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd, wenig die Salze von Kalk, aber

---

1) Compt. rend. XXII, 857

nicht die von Talkerde und Zinkoxyd. Die Niederschläge lösen sich in Essigsäure auf.

Wird die Lösung von zweifach-schleimsaurem Aethyloxyd mit Silberoxyd gekocht, so reducirt sich ein Theil von dem Oxyd, und es bildet sich eine Verbindung, welche beim gelinden Erhitzen explodirt.

Malaguti hat ferner gefunden, dass wenn man neutrales schleimsaures Aethyloxyd mit Ammoniak behandelt, es sich in das Amid der Schleimsäure, in *Mucamid* verwandelt.

Es ist weiss, etwas löslich in siedendem Wasser, und scheidet sich daraus beim Erkalten in mikroscopischen Krystallen wieder ab. Es ist geschmacklos, hat 1,589 specif. Gewicht bei + 13°,5, und löst sich nicht in Alkohol und Aether auf. Wasser verwandelt es in einem verschlossenen Gefässe zwischen + 136° und + 140° in schleimsaures Ammoniumoxyd. Es besteht aus $NH^2 + C^6H^8O^6$.

Wird die im Sieden gesättigte Lösung davon in Wasser mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt, die mit kaustischen Ammoniak versetzt worden ist, so schlägt sich eine Verbindung nieder, welche aus $2\dot{P}b\overline{Mu} + NH^3 + 6\dot{H}$ besteht, und welche sich durch Schwefelwasserstoff in zweifach-schleimsaures Ammoniumoxyd verwandelt.

Bei der trocknen Destillation gibt es einen sublimirten Körper, der aber bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Ammoniumoxyd in viel grösserer Menge erhalten wird. Von beiden erhält man als Rückstand ein Gemenge von Kohle und Paracyan. Jener Körper wird durch Auflösen in siedendem Wasser, woraus er dann beim Erkalten wieder anschiesst, gereinigt. Malaguti nennt ihn *Pyromucamide-biamidé*.

Er krystallisirt in 6 oder 8 seitigen Tafeln, hat einen zuckersüssen Geschmack, ist für sich nicht flüchtig, sondern wird beim Erhitzen zersetzt, schmilzt bei + 175°, färbt sich dabei, kommt bei + 260° ins Sieden und wird einem guten Theil nach zerstört. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol und in Aether. Er besteht nach seiner Analyse aus $C^{10}H^{12}N^4O^2$. Er enthält also Brenzschleimsäure. Malaguti betrachtet ihn als aus $C^{10}H^4O^2 + 2NH^2$ zusammengesetzt. Diese Ansicht gab zu dem Namen Veranlassung, aber sie steht mit dem Begriff von Amidverbindungen durchaus im Widerspruch, indem bei diesen das Radical der Säure, welches hier $C^{10}H^6$ ist, nicht verändert wird. Sondern er muss vielmehr als $C^{10}H^6O^2 + NH^2 + NH$ zusammengesetzt angesehen werden. Die Verbindung eines Atoms von einer Säure zugleich mit 1 Aequivalent Amid und mit 1 Aequivalent Imid ist wohl auch keine gewöhnliche, aber sie widerstreitet doch nicht dem Begriff. Oder gibt es eine Verbindung von N^2H^3?

Brenzschleimsaures Aethyloxyd gibt mit Ammoniak ein Pyromucamid, dessen Eigenschaften nach Malaguti folgende sind: Es krystallisirt in geraden, rectangulären Prismen, schmeckt kaum süss, schmilzt zwischen + 130° und + 132°, färbt sich dabei gelb, grün, blau, zuletzt violett und wird dann verkohlt. Ein Theil destillirt gefärbt über, der aber durch Thierkohle gereinigt werden kann. Es ist in Wasser, Alkohol und in Aether auflöslich, und besteht aus $NH^2 + C^{10}H^6O^4$.

Aethylrhodanür.

Löwig [1]) hat das früher nicht sicher bekannte

---

1) Poggend. Ann. LXVII, 101.

Aethylrhodanür auf folgende Weise hervorgebracht: Eine concentrirte Lösung von Rhodankalium (ob in Wasser oder in Alkohol ist nicht angegeben worden) wird mit Aethylchlorür gesättigt und dem unmittelbaren Sonnenschein ausgesetzt. Nach einiger Zeit hat der Austausch der Bestandtheile stattgefunden. Die Flüssigkeit wird dann mit ihrem gleichen Volum Wasser vermischt und destillirt. Das Destillat wird mit seinem gleichen Volum reinen Aethers vermischt und darauf mit so vielem Wasser versetzt, dass sich der Aether abscheidet. Er enthält nun das Aethylrhodanür aufgelöst. Man destillirt zuerst den Aether davon ab, wechselt darauf die Vorlage und destillirt auch das Rhodanür über, welches nach seiner Vorschrift mit Wasser rectificirt werden soll. Aber da er ihm dasselbe specif. Gewicht, wie Wasser, beilegt, so zeigt es sich, dass er es nicht frei von Aether gehabt hat.

Eine weit zuverlässigere Bereitungsmethode und Beschreibung dieser Verbindung ist nachher von Cahours [1]) bekannt gemacht worden. Er destillirt ein Gemenge der concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Aethyloxyd-Kalk und Rhodankalium, wobei die Verbindung übergeht in Gestalt eines gelben öl-artigen Liquidums, welches mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann vorsichtig destillirt wird, worauf es eine klare farblose Flüssigkeit bildet, welche lauchartig riecht, 1,020 specif. Gewicht bei + 16° hat und welche bei + 146° siedet. Von Alkohol und Aether wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 264,

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	41,45	6	41,38
Wasserstoff	5,79	10	5,74
Stickstoff	16,17	2	16,09
Schwefel	36,61	2	36,79

$= C^4H^{10} + C^2N^2S^2$. Sein specif. Gewicht in Gasform ist nach Cahours Versuchen 3,018, berechnet nach einer Condensation der Grundstoffe zu 4 Volumen = 3,032. Von Kalihydrat wird es in der Kälte wenig angegriffen, aber im Sieden bildet es damit Cyankalium, kohlensaures Kali und Aethylbisulfuret.

Zweifach Schwefeläthyl.

Cahours hat das specif. Gewicht vom Zweifach-Schwefeläthyl (Jahresb. 1841, S. 511) in Gasform bestimmt. Er fand es bei seinen Versuchen = 4,27, berechnet nach einer Condensation zu 4 Volumen ist es 4,24.

Als er es aus schwefelsaurem Aethyloxyd-Kalk und Kalihepar KS^5 bereitete, so bekam er bei einer vorsichtigen Rectification zuerst Aethylbisulfuret und darauf ein viel weniger flüchtiges Sulfuret von gelblicher Farbe, welches bei der Analyse ein Resultat gab, welches einem Aethyltrisulfuret entspricht.

Aethyloxyd-Sulfocarbonat.

Wir haben im Allgemeinen die Doppelsalze, welche von Zeise entdeckt sind und zuerst Xanthate genannt wurden, von denen er aber nachher zeigte, dass sie Kohlensulfid und Aethyloxyd enthalten, als Verbindungen von Sauerstoffbasen mit Kohlensulfid betrachtet, z. B. das Kalisalz $= \dot{K}\ddot{C} + \dot{A}e\ddot{C}$. Dass diese Ansicht unmöglich richtig sein könne, habe ich darzulegen gesucht [1]). Löst man arseniges Sulfid in kaustischem Kali auf und schlägt es daraus durch eine Säure wieder nieder, so erhält man wieder

1) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förhl. IV, 49.

arseniges Sulfid, und in so fern sieht es allerdings aus, als ob sich arseniges Sulfid oder jedes andere beliebige Sulfid mit einer Sauerstoffbase vereinigen könnte. Aber andere Versuche haben uns gelehrt, dass sich dieses nicht so verhält, sondern dass man bei der Auflösung ein Gemenge von arsenigsaurem Kali und Kaliumsulfarsenit erhält. Dasselbe muss auch stattfinden, wenn man Kohlensulfid mit Alkohol und Kalihydrat behandelt. Das sogenannte zweifach Aethyloxyd-Sulfocarbonat kann also nicht aus $\dot{A}e\,C''$ + $\dot{H}C''$ bestehen, sondern es muss eine 3 Mal grössere Atomenanzahl der einfachen Grundstoffe enthalten und aus $(\dot{A}e\,\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}) + 2(\acute{A}e\,C'' + \acute{H}\,C'')$ bestehen. Vereinigt es sich mit Sauerstoffbasen, so wird das Wasseratom durch 1 Atom von der Sauerstoffbase ersetzt, und die beiden Atome Wasserstoffsulfid wechseln ihren Schwefel gegen 2 Atome Sauerstoff in der Sauerstoffbase aus. Nachdem es bekannt geworden ist, dass die Verbindung $\acute{A}e\,C'' + \acute{H}C''$ im isolirten Zustande existiren kann, ist diese Ansicht wohl schwerlich noch zu bezweifeln, und dadurch sind wir von einer Ausnahme von gewöhnlichen Verbindungs-Verhältnissen befreit. Diese Verbindungen können *Aethyl-Oxysulfocarbonate* genannt werden.

Isomerische Modification von Aethyl-Oxysulfocarbonat.

Löst man wasserfreies Kupferchlorid in Alkohol auf und vermischt diese Lösung mit einer Lösung von Kali-Aethyl-Oxysulfocarbonat in Alkohol, so schlägt sich ein dem Kupferoxydul entsprechendes Aethyl-Oxysulfocarbonat nieder. Ein Theil von dem Aethyl-Oxysulfocarbonat muss also frei werden und in der Lösung zurückbleiben. Es bildet einen ölähnlichen Körper, welcher jedoch andere Eigenschaften

besitzt, und welchem Zeise [1]) einige Untersuchungen gewidmet hat.

Die Alkohollösung wird abfiltrirt und durch Destillation concentrirt. Der Rückstand wird mit Aether vermischt, welcher Chlorkalium und ein wenig Schwefel daraus niederschlägt. Die klare Flüssigkeit wird mit Wasser geschüttelt, welches den Alkohol aufnimmt und den Aether abscheidet, worin dann der öläbnliche Körper aufgelöst ist. Man lässt den Aether davon im luftleeren Raume abdunsten und vermischt den Rückstand, welcher noch freien Schwefel enthalten kann, in einer Retorte mit einer Lösung von Kochsalz und destillirt sie darauf. Er lässt sich nun, wiewohl etwas schwierig, unverändert mit den Wasserdämpfen abdestilliren.

Er bildet ein blassgelbes Liquidum, riecht eigenthümlich und ganz verschieden von dem Aethyl-Oxysulfocarbonat, und hat auch ein niedrigeres specif. Gewicht, nämlich 1,105. Bei der trocknen Destillation wird er zersetzt, ein ähnliches Product liefernd, wie durch Destillation von Kali-Aethyl-Oxysulfocarbonat erhalten wird. Er löst Jod auf, ohne sich dadurch sichtbar zu verändern. Von Kalihydrat in Alkohol wird er in Kali-Aethyl-Oxysulfocarbonat verwandelt. Bei der Analyse gab er eben so viel Kohlenstoff und Wasserstoff, wie im Aethyl-Oxysulfocarbonat enthalten ist, so dass Zeise ihn damit als isomerisch betrachtet. Er bestimmt für diese Modification den Namen *Xanthelen*, welcher zuerst (Jahresb. 1846, S. 769) als mit Aethyl-Oxysulfocarbonat gleichbedeutend angenommen wurde.

---

1) Oversigt over det K. Dansk. Vidensk. Selsk. Forh. i Aaret 1846. p. 57.

Im Zusammenhange hiermit bemerke ich, dass Desain [1]) in einer kurzen Notiz, welche in der unentwickelten Form, worin sie mitgetheilt wird, wenig Beachtung verdient, anführt, dass er durch Behandlung von sowohl Kali-Aethyl- als auch Kali-Methyl-Oxysulfocarbonat mit Jod Verbindungen erhalten habe, welche nach der früheren Schreibweise der Formel $\bar{\text{Ae}}\overset{\prime\prime}{C}^2$ und $\bar{\text{Me}}\overset{\prime}{C}^2$ entsprechen, wonach es also ein doppeltes Carbosulfat und Carbonat von zweifach Schwefeläthyl und Aethylbioxyd geben würde, welche mit dem hinzugekommenen Atom Schwefel oder Sauerstoff noch 1 Atom Kohlensulfid und Kohlensäure aufnehmen. Aber die dabei gemachte Angabe, dass diese Verbindungen, welche öläbnlich sind, durch Destillation in das gewöhnliche Aethyl- oder Methyl-Oxysulfocarbonat verwandelt werden, macht die Angabe nicht wahrscheinlich.

Aetherarten mit Chlor.

Cloëz [2]) hat das Endproduct der Verwandlung des formylsauren Aethyloxyds durch Chlor im Sonnenschein untersucht. Es ist ein farbloses Liquidum, riecht erstickend, schmeckt scharf und unangenehm, aber nach einigen Augenblicken bitter und sauer. Specif. Gewicht = 1,705 bei + 18°. Siedepunkt bei + 200°. Im völlig reinen Zustande lässt es sich unverändert destilliren, enthält es aber fremde Einmengungen, so wird das zuletzt Uebergehende gelblich und es bleibt ein wenig Kohle zurück. Es besteht nach Cloëz's Analyse, die Anzahl von den Atomen der Grundstoffe am kleinsten genommen, aus $C^6Cl^6O^4$. Wird die Anzahl der Atome 3 Mal grö-

1) Comptes rend. 7 Dec. 1846.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 297.

sser genommen, so sieht man erst die richtige Zusammensetzung desselben ein, nämlich $(\dddot{\bar{C}} + 2\bar{C}\bar{C}l^5) + 3(\ddot{C} + C\bar{C}l^2)$, d. h. 1 Atom Oxal-Acibichlorid und 3 Atome Kohlen-Acichlorid.

Lässt man es feuchter Luft ausgesetzt stehen, so verwandelt es sich allmälig in krystallisirte Trichloroxalsäure, wobei Kohlensäuregas und Salzsäuregas entwickelt werden.

Wird es durch ein bis zum schwachen Glühen erhitztes Porcellanrohr geleitet, so trennen sich die beiden Acichloride; das Kohlenacichlorid nimmt die Form eines beständigen Gases (Phosgengas) an, und das Oxalacichlorid condensirt sich zu einem rauchenden Liquidum, so wie es durch Destillation von Oxalaci-Quinquechlorid erhalten wird (Jahresb. 1846, S. 754).

Wird Ammoniak in das doppelte Acichlorid getropft, so zischt jeder hineingefallene Tropfen, wie ein hineingestecktes heisses Eisen. Das Acichlorid wird zersetzt, wobei Trichloroxamid und Salmiak gebildet werden.

Mit Alkohol erhitzt es sich sehr stark. Wasser fällt dann ein ölartiges Liquidum daraus, welches, gut ausgewaschen und getrocknet, bei der Destillation auf die Weise getheilt wird, dass zuerst kohlensaures Aethyloxyd übergeht und zuletzt trichloroxalsaures Aethyloxyd. Die mittlere Portion ist ein Gemenge von beiden.

Essigsaures Aethyloxyd mit Chlor.

Cloëz [1]) hat ferner gezeigt, dass man bei der Zersetzung des essigsauren Aethyloxyds durch Chlor im Sonnenschein nicht immer die weniger flüchtige Modification von Oxal-Acibichlorid bekommt, welche

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 15.

Leblanc erhalten hat (Jahresb. 1846, S. 757), sondern sehr häufig die oben angeführte flüchtigere. Wovon die Verschiedenheit des Resultats abhängt ist nicht ausgemittelt worden.

Cloëz [1]) fand, dass wenn man diese der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas, PH^3, aussetzt, das Gas 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor aus dem Acichlorid auswechselt, und in diesem das Chlor durch PH^2 ersetzt wird, während sich Salzsäuregas entwickelt. Von 2 Atomen Oxal-Acibichlorid, $2(\bar{C} + 2CCl^3)$, werden drei Atome von einer neuen Verbindung eigner Art gebildet, welche aus $C^4H^4P^2Cl^6O^2$ besteht, so dass sie als aus $PH^2 + \ddot{C}CCl^3$ zusammengesetzt angesehen werden kann, was einem Trichloroxamid, $NH^2 + \ddot{C}CCl^3$, entspricht, worin das Aequivalent Stickstoff gegen 1 Aequivalent Phosphor ersetzt worden ist. Cloëz nennt sie *Chloracétyphid*. Wir wollen sie *Chloroxal-Phosphorhydrür* nennen.

Der Ameisenäther wird durch Chlor im Sonnenschein vollkommen zersetzt, und gibt dabei einen Körper, welcher aus 2 Atomen Oxalaci-bichlorid und 3 Atomen Kohlenacichlorid besteht. Er bildet mit PH^3 dieselbe Verbindung, während Kohlenacichlorid und Salzsäure gasförmig entwickelt werden. Der neue Körper ist weiss, bildet kleine leichte Krystallschuppen, riecht schwach knoblauchähnlich und schmeckt schwach bitter. Beim Erhitzen wird er mit Zurücklassung von Kohle und Phosphorsäure zersetzt. Er ist unlöslich in Wasser, aber löslich, wiewohl in geringer Menge, in Alkohol und in Aether.

Die Gebrüder Rogers [2]) haben folgende Berei- **Aldehyd.**

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 311.
2) Chemic. Gaz. Nr. 92, p. 322.

tungsmethode des Aldehyds angegeben: Zerstossenes zweifach-chromsaures Kali wird in einem Glaskolben mit einer gleichen Gewichtsmenge Alkohol von 0,842 specif. Gewicht übergossen, in Quantitäten, dass für die Gasentwickelung noch hinreichender Raum bleibt. Die Oeffnung wird mit einem guten Kork verschlossen, durch welchen ein Trichterrohr hinab bis in den Alkohol reicht, welches am besten ausserhalb des Kolbens mit einem Hahn versehen ist. Ein zweites in den Kork gestecktes Rohr führt die Dämpfe zur Condensirung in ein gewöhnliches Kühlrohr, um welches auf gewöhnliche Weise ein Strom von eiskaltem Wasser von unten nach oben geleitet wird. Nachdem dann alles so vorgerichtet worden ist, setzt man kleine Portionen Schwefelsäure nach einander durch das Trichterrohr hinzu, wodurch eine heftige Entwickelung von Kohlensäuregas hervorgebracht wird, welches Aldehyd mitführt. Ist das Wasser um das Kühlrohr eiskalt, so condensirt sich der grösste Theil von dem Aldehyd und fliesst hinab in die untergesetzte Flasche, welche mit dem Kühlrohr selbst nicht luftdicht verbunden sein darf, sondern dem Kohlensäuregas einen Austritt gestatten muss. Nachdem man dann die Säure in kleinen Portionen und vorsichtig, anfangs jedes Mal nach beendigtem Brausen, zugesetzt hat, wozu 1½ Mal so viel erforderlich ist, als das chromsaure Salz an Gewicht betrug, wird der Kolben über einer Lampe äusserst gelinde erhitzt und damit so lange fortgefahren, als noch eine Aldehyd enthaltende Flüssigkeit übergeht. Von 3⅛ Unze zweifach-chromsaurem Kali und eben so viel Alkohol erhält man 8 Kubiczoll Aldehyd und Wasser, welches sehr wenig Essigsäure enthält. Die Menge an Aldehyd darin ist so gross, dass sie alle die Rea-

ctionen zeigt, welche dem Aldehyd angehören und dass man sie ohne die vorhergehenden Concentrirung-Destillationen über Chlorcalcium mit der halben Volummenge Aether vermischen und mit Ammoniakgas sättigen kann.

Diese Methode scheint also zur Bereitung des Aldehyds vor allen anderen, bisher vorgeschriebenen den Vorzug zu verdienen.

Nimmt man diese Destillation auf die Weise in umgekehrter Ordnung vor, dass man zuerst die Schwefelsäure und das chromsaure Salz vermischt und dann den Alkohol in kleinen Portionen nach einander hinzufügt, so wird dieser in Essigsäure verwandelt, welche frei von schwefliger Säure abdestillirt, aber verunreinigt mit einer Spur von Ameisensäure und Aldehyd.

Aldehyd mit Cyansäure. Trigensäure.

Wöhler und Liebig[1]) haben versucht, die Dämpfe von Cyansäure, welche durch trockne Destillation von Cyanursäure entsteht, in wasserfreien Aldehyd einzuleiten, und haben gefunden, dass sie eine gemeinschaftliche Verwandlung erleiden, wodurch eine neue Säure entsteht, welche sie *Trigensäure* nennen, von τϱις, drei, und γενναω, ich bilde, weil ihre Zusammensetzung so betrachtet werden kann, als seien darin 2 Atome Cyansäure, 1 Atom Aldehyd und 1 Aequivalent Ammoniak enthalten.

Bei der Bereitung der Säure legt man den Aldehyd in die Vorlage, welche mit einem Gemenge von Eis und Wasser umgeben wird. Die Dämpfe der Cyansäure werden sehr langsam hineingeleitet, weil sich die Masse sonst leicht erhitzt, so dass sie mit explosionsähnlichem Sieden herausgeworfen wird. Geschieht der Versuch vorsichtig, und ist der Aldehyd

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 296.

bis zu 0° abgekühlt, so vermischen sich Säure und Aldehyd ohne alle wechselseitige Einwirkung. Nimmt man sie aber dann aus dem abkühlenden Gemisch, so dass sie die Temperatur der Luft annehmen, so fängt Kohlensäuregas an sich mit Brausen zu entwickeln, was mehrere Stunden und zuweilen einen Tag lang fortdauern kann. Zuletzt erstarrt das Ganze zu einer zähen, blasigen Masse, welche wie calcinirter Borax aussieht, oder sie bildet, wenn sie weniger fest ist, einen gelblichen halberstarrten Syrup, mit Merkmahlen von Krystallisationen.

Sie wird dann in mässig starker Salzsäure aufgelöst und die Lösung so lange gekocht, als sich noch Aldehyd entwickelt. Beim Erkalten schiesst dann die Trigensäure in feinen Prismen an, aber es gehen ein Paar Tage darauf hin, ehe die Krystallisation beendigt ist. Aus der Mutterlauge wird durch Verdunsten noch ein wenig mehr davon erhalten. Die angeschossene Säure ist gewöhnlich gelblich, aber sie wird farblos erhalten, wenn man sie in siedendem Wasser auflöst und die Lösung mit ein wenig Thierkohle behandelt.

Die Trigensäure krystallisirt in kleinen, meistens sternförmig vereinigten Prismen, schmeckt und reagirt schwach sauer, ist nicht flüchtig, sondern schwärzt und zersetzt sich beim Erhitzen, wobei Leucolin (Chinolin) als Destillations-Product erhalten wird. Einige Umstände lassen auch vermuthen, dass das Leucolin auch von Urenoxydammoniak begleitet ist, denn wenn das Leucolin mit einer Kalilösung destillirt wird, so fällt Salzsäuregas aus der zurückgebliebenen Kalilösung Cyanursäure aus. In kaltem Wasser so wie auch in Alkohol ist die Trigensäure wenig auflöslich. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	37,78	8	37,246
Wasserstoff	5,81	14	5,414
Stickstoff	32,24	6	32,549
Sauerstoff	24,17	4	24,791

Nach der Analyse des Silbersalzes ist dies die wasserhaltige Säure = $\dot{H}$ + $C^8H^{12}N^6O^5$, mit einem Atomgewicht für die wasserfreie Säure von 1501,02.

Von den Salzen wurde nur das Silbersalz untersucht.

Wird eine Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht kein Niederschlag: setzt man aber dann verdünntes Ammoniak in kleinen Portionen nach einander hinzu, so schlägt sich das Salz in Gestalt eines schweren amorphen Pulvers nieder. Es enthält Wasser, aber kein Ammoniak. Im Lichte wird es violett. Zwischen + 120° und + 130° verliert es Wasser und wird hellbraun. Etwas über + 160° schmilzt es, wird sogleich schwarz und stösst Dämpfe aus, welche nach Leukolin riechen.

Bekanntlich ist das Endproduct von der Einwirkung des Chlors auf Alkohol ein flüssiger Körper, welcher Chloral genannt worden ist, und welcher aus $C^4H^2Cl^6O^2$ besteht, was zusammengepaart werden kann, entweder zu 1 Atom Formylchlorid und 1 Atom Kohlenacichlorid = C^2H^2Cl + $\breve{C}CCl^2$, oder zu 1 Atom Formylsuperchlorid und 1 Atom Oxaloxyd = $C^2H^2Cl^3$ + $\ddot{C}$, oder zu 1 Atom formyliger Säure und 1 Atom Oxalchlorid = $C^2H^2O^2$ + CCl^3, oder mit Verdoppelung der Atome der Grundstoffe zu (C^2H^2O + $C^2H^2Cl^3$) + ($\ddot{C}$ + CCl^3), d. h. zu 1 Atom Oxychlorid vom Formyl und 1 Atom Oxychlo- Chloral.

rid von dem Radical der Oxalsäure. (Wir werden jedoch weiter unten sehen, dass diese Alternative nicht als wahrscheinlich angesehen werden kann). Welche davon lässt sich nicht entscheiden, weil er nach allen 4 durch Kalihydrat auf einerlei Weise verwandelt werden muss.

Dieser Körper hat bekanntlich die Eigenschaft, unter gewissen Umständen in eine andere isomerische Modification überzugehen, vielleicht von der einen der angeführten Formeln in eine andere, wobei er fest und amorph wird, und das Vermögen verliert, Wasser aufzunehmen und damit zu krystallisiren. Sowohl Liebig als auch Dumas analysirten diese feste Modification mit gleichen Resultaten, aber von der flüssigen verschieden zusammengesetzt, ungefähr um 1½ Procent Kohlenstoff und eben so viel Wasserstoff und Sauerstoff mehr, und 3½ Procent Chlor weniger, wie in der flüssigen, ungeachtet die erstere bei der trocknen Destillation in die letztere überging. Regnault dagegen fand beide isomerisch.

Städeler[1]) hat unter Wöhler's Leitung diese Frage einer näheren Untersuchung unterworfen. Er wandte zu seinen Versuchen ein Chloral an, welches freiwillig in die feste Form übergegangen war, und er fand Regnault's Resultat völlig bestätigt, nämlich dass beide vollkommen isomerisch sind. Sowohl Liebig als auch Dumas hatten zu ihren Versuchen ein Chloral angewandt, welches durch Einwirkung einer mit etwas Wasser verdünnten Schwefelsäure in die feste Modification verwandelt worden war; Städeler

1) Untersuchung über das Chloral. Inaugural-Dissertation von G. Städeler, Ph. Dr. Göttingen, 1846. Abgedruckt in Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 101.

glückte es nun, die Ursache ihres abweichenden Resultats aufzufinden; sie besteht in der Einmengung eines anderen Körpers, welcher gleichzeitig dabei gebildet wird, und worüber weiter unten ein Mehreres vorkommen soll.

Bei seinen Versuchen hatte Städeler gefunden, dass das Chloral durch Erwärmen von Stärke oder Zucker mit Salzsäure und Braunstein hervorgebracht werden kann, wie bereits im vorigen Jahresberichte, S. 608, angeführt wurde. Er hat jetzt die Einzelheiten der Vorschrift für diese Bereitungsweise mitgetheilt. Ein Theil Stärke wird mit 7 Theilen Salzsäure (der rohen im Handel vorkommenden, welche jedoch frei von schwefliger Säure sein muss) übergossen, nachdem sie mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt worden ist. Man erhitzt, bis die Masse dünnflüssig geworden ist, setzt dann 3 Theile Braunstein hinzu, so wie auch ein wenig Kochsalz, im Fall die Salzsäure Schwefelsäure enthält, und destillirt die Flüssigkeit in einem sehr geräumigen Gefässe, mit der Vorsicht, dass sie so rasch wie möglich ins Sieden kommt, weil das Chloral erst im Sieden gebildet wird und vor der Bildung das Chlor unangewandt weggeht. Hat sie zu sieden angefangen, so wird das Feuer weggenommen, weil dann das Sieden von selbst fortgeht, unter starkem Aufschäumen, bewirkt durch weggehendes Kohlensäuregas, welches leicht ein Uebersteigen der Masse veranlassen kann, wenn es zu rasch entwickelt wird. Wenn dieses Schäumen nachgelassen hat, so wird das Feuer wieder untergelegt, und die Masse so lange destillirt, als noch ein Tropfen von dem Uebergehenden eine etwas starke Kalilauge trübt. In dem Destillationsgefässe kann man während der

Destillation die zerstörte Salzsäure von Zeit zu Zeit ersetzen.

Man erhält dann als Destillat eine Lösung von Chloral in Wasser, worin ein ölartiger Körper in Gestalt von Tropfen zu Boden gesunken ist, welcher den Geruch nach Formylsuperchlorid hat, und welcher sorgfältig abgeschieden wird. Das Liquidum wird zur Hälfte mit Kochsalz gesättigt, um den Siedepunkt zu erhöhen, und destillirt. Dabei geht im Anfange ein gelbes Oel über, welches einen stechenden Geruch hat, in dem erhaltenen Destillate untersinkt, und welches sorgfältig entfernt wird. Das Destillat wird mit Kreide gesättigt und, nachdem diese im Ueberschuss zugesetzt worden ist, destillirt. Die Absicht bei diesen Destillationen ist, in dem Destillate immer mehr Chloral zu bekommen und mit der Kreide die Salzsäure zu sättigen, wobei sie auch auf den Rest von dem Oel zerstörend wirkt. Darauf wird das Destillat, welches noch von dem Oele eine gelbe Farbe hat, mit geschmolzenem Chlorcalcium gesättigt und im Oelbade bei + 120° destillirt, wobei Chloralhydrat farblos übergeht und in der Vorlage krystallisirt. Aber wenn zuletzt die Temperatur in dem Bade auf + 150° oder + 160° gestiegen ist, so wird das Uebergehende wieder gelb, durch ein mitfolgendes Oel, welches zwar dem im Anfange übergegangenen ähnlich, aber nicht damit identisch ist.

Das Chloral, welches nun 2 Atome Wasser und dieses Oel enthält, wird mit der 3 bis 4 fachen Volummenge völlig concentrirter Schwefelsäure vermischt und damit gelinde erhitzt. Dabei bemächtigt sich die Säure des Wassers im Chloral und zerstört gleichzeitig das Oel, wodurch sie sich schwärzt, während sich das wasserfreie Chloral farblos oben auf der

Säure ansammelt. Es wird abgenommen und destillirt, zuerst über wenige concentrirte Schwefelsäure und darauf noch ein Mal über wenige wasserfreie Kalkerde. Dann ist es rein.

Diese Bereitungsmethode gibt das Chloral in grösserer Quantität und weit leichter als die aus wasserfreiem Alkohol durch Chlorgas. Die Bildung des Chlorals aus Stärke und Zucker wird auf dieselbe Weise erklärt, wie aus Alkohol, da wir wissen, dass sich diese Körper durch Gährung in Kohlensäure und in Alkohol theilen, wodurch auch die Entwickelung der Kohlensäure bei dieser Bildung des Chlorals leicht verstanden wird.

Chloralid.

Städeler fand, dass wenn man krystallisirtes Chloralhydrat in einer Retorte mit der 4 bis 6 fachen Volummenge concentrirter Schwefelsäure vermischt und das Gemische aus einem Oelbade in einer Temperatur zwischen + 120° und + 130° destillirt, nur ein Theil von dem angewandten Hydrat als wasserfreies Chloral überdestillirt wieder erhalten wird. Verwandelt man diesen Theil wieder in Hydrat, giesst ihn dann zurück auf das Säuregemisch und destillirt es nach gutem Durchschütteln damit, so erhält man abermals weniger Chloral wieder. Wird dieses in derselben Art noch einige Male wiederholt, so erhält man zuletzt kein wasserfreies Chloral mehr.

Das Chloral hat sich dann in einen anderen Körper verwandelt. Bei der ersten Einwirkung der Schwefelsäure auf das Hydrat entwickelt sich ein wenig Salzsäure, und bei der Destillation unaufhörlich schweflige Säure und Kohlensäure, und wenn man dann findet, dass bei + 130° alle Gasentwickelung beendigt ist und nichts mehr übergeht, so hat man das Verwandlungs-Product des Chlors wasser-

klar auf der ebenfalls ungefärbten Säure schwimmend, und ehe der Inhalt der Retorte auf + 100° erkaltet ist, ist diese obere Schicht zu einer schneeweissen Krystallkruste erstarrt, von der aus an der Innenseite der Retorte Krystalle angeschossen sind. Dieses Product hat den Namen *Chloralid* erhalten.

Das Ganze wird in einen Trichter gebracht, dessen Röhre mit Asbest verstopft ist, durch welchen die Schwefelsäure abtropfen kann, worauf man die saure Masse einige Tage mit der Luft in Berührung lässt, damit die darin noch rückständige Schwefelsäure sich durch die Feuchtigkeit derselben verdünnt, so dass sich die Masse mit Wasser ohne Erhitzung verdünnen und die Schwefelsäure dadurch vollkommen auswaschen lässt.

Das durch Auspressen von Wasser befreite Chloralid wird in Aether aufgelöst, die Lösung mit $\frac{1}{8}$ ihres Volums Alkohol vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, bis nur noch der Alkohol übrig ist, wobei das Chloral anschiesst. Die Krystalle, wovon der Alkohol abgegossen ist, besitzen noch eine gewisse Weichheit, herrührend von einem anderen Verwandlungs-Product. Man unterwirft sie daher mehreren Umkrystallisirungen, wobei der Alkohol, welcher wenig von dem Chloralid zurückhält, diesen fremden Körper aufgelöst behält. Das Chloralid ist rein, wenn es vollkommen hart und regelmässig angeschossen ist, und wenn es seinen Schmelzpunkt zwischen + 112° und + 114° hat.

Die abgegossenen Mutterlaugen geben durch Verdunsten noch eine Portion Chloralid, natürlicherweise nicht rein, aber es kann durch Umkrystallisirungen auf dieselbe Weise gereinigt werden.

Das Chloralid schiesst in sternförmig zusammen-

gewachsenen, rechtwinckligen Prismen an, welche 3 Linien lang und 1 Linie dick erhalten werden können. Sie gehören in das klinorhombische System, sind wasserklar, glasglänzend, an den Enden schief abgestumpft, aber es sind meistens die schiefen Endkanten abgestumpft. Sie haben einen ausgezeichneten Blätterdurchgang, parallel mit den prismatischen Flächen. Das Chloralid hat kalt keinen Geruch, aber erhitzt hat es einen reizenden Geruch, ähnlich wie das Chloral. In fester Form ist es fast geschmacklos, aber die Lösung davon schmeckt scharf, fast ätzend. Es schmilzt klar zwischen + 112° und + 114° und erstarrt zwischen + 105° und + 106° wieder krystallinisch. Bei + 200° kommt es ins Sieden und lässt sich überdestilliren. In offener Luft lässt es sich entzünden, und verbrennt mit sehr leuchtender, nach unten hin grün geränderter Flamme. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Aus dem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in feinen, mikroscopischen Krystallen ab, und aus Aether schiesst es regelmässig in der vorhin angeführten Form an. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	18,55	10	18,61
Wasserstoff	0,75	4	0,62
Chlor	65.93	12	65,90
Sauerstoff	14,77	6	14,87

$= 2C^2H^2Cl^3 + 3\ddot{C}$. Es ist also aus 3 Atomen Chloral entstanden, indem darin 1 Atom Formylsuperchlorid durch die Einwirkung der Schwefelsäure zerstört worden ist. Aber wenn man die Anzahl der Atome von den Grundstoffen verdoppelt und 1 Ae-

quivalent Wasserstoff hinzufügt, so hat man eine Verbindung von einem ähnlichen Oxychlorid von beiden Radicalen, nämlich ($3C^2H^2O^2 + 2C^2H^2€l^5$) + ($3\bar{C} + 2€€l^5$), eine Verbindungsart, welche grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, besonders bei der Vergleichung mit der Analyse, wie folgt:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	18,55	20	18,585
Wasserstoff	0,75	10	0,772
Chlor	65,93	24	65,800
Sauerstoff	14,77	12	14,843

Ich füge hinzu, dass der Gehalt an Wasserstoff bei zwei anderen Analysen zu 0,79 und 0,88 Procent ausfiel.

Dessen ungeachtet ist es leicht zu beweisen, dass sie nicht die richtige ist, denn durch Kalihydrat in Wasser wird das Chloralid gerade auf in Ameisensäure und in Formylsuperchlorid verwandelt. Das Oxalchlorid hat nämlich die Eigenschaft, bei der Einwirkung von Alkali die Bestandtheile von 1 Atom Wasser aufzunehmen und damit Ameisensäure zu bilden. Aber nach der letzten Formel würde die Verbindung 3 Atome formylige Säure und 2 Atome Oxalchlorid enthalten. Wenn die formylige Säure auf Kosten von 3 Atomen Wasser zu Formylsäure oxydirt wird und dabei 3 Aequivalente Wasserstoff frei macht, und wenn die beiden Atome Oxalchlorid durch Wasser gleichzeitig in 6 Aequivalente Salzsäure und in C^4O^6 getheilt werden, so bedürfen diese nicht mehr als 2 Aequivalente Wasserstoff, um Ameisensäure zu bilden, und 1 Aequivalent Wasserstoff bleibt übrig. Ich glaube, dass dieser kleine Beweis für die Richtigkeit von Städeler's Formel nicht ohne Interesse ist. Behandelt man das Chloralid mit Kali in Alkohol,

so wird auch das Formylsuperchlorid in Ameisensäure und in Chlorkalium verwandelt.

Von Schwefelsäure wird das Chloralid weder aufgelöst noch verändert, eben so auch nicht von salpetersaurem Silberoxyd; kommt aber dann noch ein wenig Ammoniak hinzu, so entsteht ameisensaures Ammoniumoxyd und Chlorsilber, welches letztere sich in dem Ueberschuss von Ammoniak auflöst.

Wenn man bei chemischen Untersuchungen, besonders beim Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor, Chloral bekommt, so ist es nicht so leicht, es so abzuscheiden, dass man über das Vorhandensein desselben sicher sein kann. Für diesen Fall hat Städeler die Verwandlung desselben in Chloralid als leichte Reactionsprobe vorgeschlagen. Die Flüssigkeit, worin man einen Gehalt an Chloral vermuthet, wird durch Auflösen von Chlorcalcium darin und Abdestilliren concentrirt, bis man glaubt, eine einigermaassen concentrirte Lösung von Chloral in dem Destillate erhalten zu haben. Man vermischt sie dann mit einem mehrfachen Volum concentrirter Schwefelsäure, erhitzt das Gemisch bis zu + 120° bis 130° und erhält es in dieser Temperatur eine Zeitlang. Darauf vermischt man es in kleinen Portionen nach einander mit einem 6 Mal grösseren Volum Wasser, welches das Chloralid und andere huminartige Stoffe ausfällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und das Chloralid daraus, wenn es vorhanden ist, mit Aether ausgezogen, welcher dann wieder abdestillirt wird. Der Rückstand ist gefärbt und wird von Neuem mit Schwefelsäure behandelt, welche die Nebenproducte zerstört, worauf nach dem Erkalten das Chloralid oben aufschwimmt und krystallinisch erstarrt ist. Man reinigt es dann durch Umkrystallisiren aus Aether, dem Al-

kohol zugesetzt ist, auf die vorhin angeführte Weise. Darauf kann es analysirt oder mit kaltem Alkohol, mit Kalihydrat u. s. w. geprüft werden.

Wird das Chloral in Salzsäure aufgelöst und Zink hineingestellt, so löst sich das Zink mit Entwickelung von Wasserstoff auf; das Chloral wird zerstört, die Flüssigkeit färbt sich braun und setzt zuletzt, wenn die Säure mit Zinkoxyd übersättigt ist, einen hellbraunen flockigen Niederschlag ab, welchen man unter einem Mikroscope als aus sechsseitigen Tafeln bestehend erkennt. Es ist ein basisches Zinksalz, woraus Kali das Zinkoxyd abscheidet und sich dabei braun färbt. Säuren ziehen das Zinkoxyd aus und lassen eine braune harzähnliche Masse zurück, wobei sich ein unangenehmer Geruch entwickelt. Beim Erhitzen in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr wird es verkohlt und Chlorzink verflüchtigt, welches sich zu Tropfen condensirt.

Die Zinklösung ist braun; Wasser fällt basisches Chlorzink aus und darauf gibt sie bei der Destillation ein neutrales Destillat, welches einen scharf riechenden Körper aufgelöst enthält. Aus dem Rückstande fällt kohlensaures Natron Zinkoxyd, und das Alkali ist dann mit einem braunen Stoff verbunden. Dieses Verhalten wurde nicht weiter untersucht.

Bei der Bildung des Chlorals entstehen einige Nebenproducte, welche Städeler flüchtig untersucht hat. Sie scheinen Oxychlorüre von zusammengesetzten Radicalen zu sein, und haben eine ölähnliche Form.

Das erste von diesen, das *Oel* A, ist schwefelgelb und geht zuerst über, wenn die Lösung des rohen Chlorals mit Kochsalz destillirt wird. Je mehr Stärke man im Verhältnisse zu Salzsäure und Braun-

stein angewandt hat, desto mehr erhält man von diesem Oele.

Dieser Körper enthält Wasser, wovon er nicht ohne Zersetzung befreit werden kann. Er ist, wenn er kein Chloral enthält, in kaltem Wasser viel leichter löslich als in warmem, so dass eine in der Kälte gesättigte Lösung beim Erhitzen bis zu + 50° das Oel in Tropfen abscheidet, welches auf diese Weise rein erhalten wird. Vermischt man es mit Chlorcalcium, um das Wasser davon aufnehmen zu lassen, so färbt es sich sogleich braun. Dasselbe findet auch im luftleeren Raume über Schwefelsäure statt. Dieser Umstand machte eine zuverlässige Analyse unmöglich. Schwefelsäure zersetzt es in Salzsäure, und in ein Harz. Kali bildet damit Chlorkalium und dasselbe Harz. Durch Destillation mit Wasser verwandelt es sich in das folgende

Oel B, wobei in der Retorte eine zähe Harzmasse zurückbleibt. Dieses Oel ist es, welches zuletzt übergeht, wenn bei dem Umdestilliren der Chlorallösung die Temperatur auf + 150° bis + 160° steigt. Es ist dem vorhergehenden sehr ähnlich, aber es ist in warmem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Das *Oel* C ist das im Vorhergehenden angeführte, welches wie Formylsuperchlorid riecht. Es ist farblos.

Amylverbindungen. Zweifach-borsaures Amyloxyd.

Ebelmen[1]) hat borsaures Amyloxyd auf die Weise hervorgebracht, dass er in einer Retorte 3 Theile pulverisirte wasserfreie Borsäure mit 2 Th. wasserfreiem Amylalkohol vermischte und damit bis zur Destillation erhitzte. Bei ihrer Berührung entwickelte sich wenig Wärme, aber bei der Destillation quoll die Borsäure bedeutend auf. Beim Erhitzen bis

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 139.

zu + 130° bis + 180° ging fast nichts über. Man lässt sie dann erkalten, zieht den Rückstand mit wasserfreiem Aether aus, verdunstet die Lösung und erhitzt den Rückstand auf + 250° bis + 270°, worauf er zweifach-borsaures Amyloxyd ist, welche eine klare, feste, gelbliche Masse bildet. Bei + 20° ist es weich, so dass es in Fäden ausgezogen werden kann. Es riecht wie Amylalkohol, schmeckt brennend, verträgt ohne Veränderung + 300°, bläht sich beim stärkeren Erhitzen auf und lässt zuletzt geschmolzene Borsäure zurück. Es ist zu bedauern, dass nicht das Destillations-Product untersucht wurde. Nach dem Anzünden verbrennt es mit grüner Flamme. Mit Amylalkohol lässt es sich, wiewohl schwierig, überdestilliren. Durch Wasser wird es in Amylalkohol und in Borsäure zersetzt, was auch durch die Feuchtigkeit der Luft geschieht. Von wasserfreiem Alkohol und von Aether wird es ohne Zersetzung aufgelöst. Es besteht aus $C^{10}H^{22}O + 2\dddot{B}$.

Ebelmen und Bouquet[1]) fanden, dass wenn man Borsuperchloridgas in Amylalkohol leitet, sich dieser zuletzt in 2 Schichten theilt, von denen die obere ein anderer Borsäure-Aether und die untere eine saure Flüssigkeit ist. Der Aether wird abgeschieden und destillirt, wobei das, was unter + 250° übergeht, besonders aufgesammelt wird. Was darauf zwischen + 250° und + 280° destillirt, ist der Aether, welcher rectificirt wird, bis man ihn von einem Siedepunkt von + 275° erhalten hat. Er ist eine farblose, öläbnliche Flüssigkeit, riecht schwach nach Amylalkohol, hat bei 0° 0,870 specifisches Gewicht, ist entzündlich und verbrennt mit einer weissen, grün-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVII, 61.

geränderten Flamme und einem Rauch von Borsäure. Er wird durch Wasser in Amylalkohol und in Borsäure zersetzt, und besteht aus $3C^{10}H^{22}O + \ddot{B}$. Sein specif. Gewicht in Gasform wurde = 10,56 gefunden; berechnet nach einer Condensation zu 4 Volumen ist es 9,4.

Kieselsaures Amyloxyd.

Ebelmen[1]) hat ferner ein basisches kieselsaures Amyloxyd hervorgebracht, welches erhalten wird, wenn man Amylalkohol in kleinen Portionen nach einander in Kieselsuperchlorid tropft, wobei Salzsäuregas entwickelt wird, während sich die Temperatur erniedrigt. Man setzt den Amylalkohol im geringen Ueberschuss hinzu und destillirt. Zuerst entwickelt sich Salzsäure, darauf folgt Amylalkohol, und wenn der Siedepunkt über + 300° steigt, so wird die Vorlage gewechselt. Der Aether destillirt dann zwischen + 320° und + 340° über. Er ist klar und farblos. Man rectificirt ihn, sammelt dabei besonders auf, was unter + 322° übergeht, wechselt dann die Vorlage und fängt auf, was zwischen + 322° und 325° überdestillirt.

Es ist ein farbloses Liquidum, riecht schwach nach Amylalkohol, hat 0,868 specif. Gewicht bei + 20°, und löst sich nach allen Verhältnissen in Weinalkohol, Amylalkohol und in Aether auf. Es verbrennt mit weisser Flamme und einem Rauch von fein zertheilter Kieselsäure. Von Wasser wird es nicht aufgelöst und nur schwierig dadurch in Amylalkohol und in Kieselsäure zersetzt. Es besteht aus $3C^{10}H^{22}O + \ddot{S}i$. Sein specif. Gewicht in Gasform wurde = 15.2 gefunden; berechnet nach einer Condensation zu 3 Vo-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 155.

lumen, wiegt es nur 13,0531. Der Wägungsversuch hat daher wohl ein unrichtiges Resultat gegeben.

Allophansaures Amyloxyd.

Schlieper [1]) hat allophansaures Amyloxyd hervorgebracht. Man erhält es nach demselben Verfahren, wie die entsprechende Aethyloxyd-Verbindung. Man leitet die Dämpfe, welche durch trockne Destillation der Cyansäure entwickelt werden, in Amylalkohol, welcher sich dadurch erhitzt und nach einer gewissen Sättigung dickflüssig wird und Merkmahle von Krystallisation zeigt. Beim Erkalten erstarrt er dann zu einer fast festen, krystallisirten Masse. Um diese von unverändertem Amylalkohol und gleichzeitig gebildetem carbaminsaurem Amyloxyd zu reinigen, löst man sie in Wasser und kocht die Lösung, das Wasser in dem Maasse, als es verdunstet, wieder ersetzend, bis das Liquidum nicht mehr den Geruch nach Amylalkohol zeigt. Dann wird es noch siedend filtrirt. Beim Erkalten fällt das Aufgelöste in grossen Flocken nieder, welche aus feinen Nadeln zusammen gewebt sind, und welche nach dem Trocknen eine schuppige Masse bilden.

Es ist nun schneeweiss, hat starken Perlmutterglanz, fühlt sich fettig an, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt leicht und sublimirt sich schon bei + 100° zwischen zwei Uhrgläsern. In stärkerer Hitze kommt es ins Sieden, wobei Amylalkohol abdestillirt und Cyanursäure krystallinisch zurückbleibt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber leicht in siedendem. Kaltes Wasser stösst es, wie ein Fett, von sich ab. Seine im Sieden gesättigte Lösung bedeckt sich auf der Oberfläche mit einer schillernden Haut, sie ist völlig neutral und wird durch kein Metallsalz

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 23.

gefällt. In Alkohol und in Aether ist es einigermassen leicht löslich. Aus Alkohol wird es durch Wasser niedergeschlagen. Ammoniak, Chlor, Brom, Salpetersäure und Wasserstoff greifen dasselbe nicht an, aber durch Kali wird, wenn man es damit erhitzt, Amylalkohol davon abgeschieden. Schlieper fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	48.49	14	48,320
Wasserstoff	8,05	28	8,027
Stickstoff	16,36	4	16,086
Sauerstoff	27,10	6	27,569

$= C^{10}H^{22}O + C^{4}H^{6}N^{4}O^{5}$. Dies ist also neutrales allophansaures Amyloxyd. Da Schlieper bei der Beschreibung der Analyse mit der Allophansäure noch unbekannt war, so berechnete er die Zusammensetzung nach der älteren Ansicht, wonach er wasserhaltiges cyanurensaures Amyloxyd sein würde.

Bley [1]) hat durch Gährung von Chaerophyllum sylvestre ein Fermentoleum hervorgebracht. 60 Pfund frische blühende Herba Chaerophylli wurden in Wasser gähren gelassen und nach beendigter Gährung destillirt, wobei sie ein destillirtes Wasser gaben, welches ähnlich wie Fliederwasser oder wie Wasser von Achillea millefolium roch. Es wurde mit Kochsalz versetzt und darauf mit Aether geschüttelt. Der wieder abgeschiedene Aether liess beim Abdestilliren ungefähr 1 Drachme von einem Fermentoleum zurück, welches folgende Eigenschaften besass: Fermentoleum Chaerophylli.

Es hatte eine braune Farbe, roch stark, durchdringend und eigenthümlich, ähnlich wie Fermentolea, schmeckte aromatisch, nicht bitter oder unangenehm

1) Archiv d. Pharm. XLV. 50.

etwas kratzend hinten im Schlunde, und schwamm auf Wasser. Ein Paar Tropfen in einem Platinlöffel waren bei + 18⁰ in wenigen Minuten verdunstet. Es verbrannte mit klarer, leuchtender Flamme und gab dabei einen zum Husten reizenden Dampf. Es war schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, und es selbst löste Harz auf. Mit Ammoniak vermischte es sich emulsionsähnlich. Chlorwasser verwandelte es in gelbe Flocken, ohne dass der Geruch verschwand. Jod wurde davon aufgelöst. Schwefelsäure löste es mit brauner Farbe auf, ohne dass sich der Geruch veränderte, und Wasser trübte dann die Lösung milchig. Salpetersäure zersetzte es mit Heftigkeit.

Fermentoleum Chelidonii.

Auf dieselbe Weise hat er auch ein Fermentoleum von Chelidonium majus hervorgebracht [1]). 24 Pfund Wurzeln davon gaben ungefähr 50 Gran von dem Oel, welches leichter als Wasser war, angenehm und an das Bouquet des Weins erinnernd roch, und schwach beissend schmeckte. Es war weniger flüchtig, als die meisten übrigen Fermentolea, ausgenommen das von Marrubium. Es löste sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Von Schwefelsäure wurde es mit schwacher Färbung aufgelöst und die Lösung kaum durch Wasser getrübt. Von Salpetersäure wurde es mit Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst. Es löste Jod mit violetter Farbe, aber wenige Harze auf.

Fermentoleum Conii.

Landerer [2]) hat durch Gährung von frischem Conium maculatum ein ähnliches farbloses flüchtiges Oel bereitet, welches nicht den Geruch nach Schier-

---

1) Archiv d. Pharm. XLVIII, 156.
2) Buchn. Repert. XLIV, 237.

ling hatte, und welches scharf und brennend schmeckte. Es war leicht löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, und nicht giftig. 8 Tropfen hatten auf einen Hund, und 3 Tropfen auf eine Taube keine schädliche Wirkung.

Wir haben nun eine ziemlich grosse Anzahl von diesen problematischen Körpern kennen gelernt, welche Fermentolea genannt werden. Wir haben die Erfahrung gemacht, dass sie sich bilden aus Gentiana Centaureum, Eichenblättern, Mandelsyrup, Achillea millefolium, Echium vulgare, Urtica urens, Salix pentandra, Plantago-Species, gährenden Kartoffeln, Trauben, Getraide. Mit wenig Worten: man hat Veranlassung zu der Ansicht, dass ihre Bildung viel allgemeiner ist, als man bisher vermuthet hat. Es ist also die Zeit gekommen, sie zum Gegenstande einer ausführlicheren Untersuchung zu machen. Vergleichen wir die Beschreibungen dieser Fermentolea, so zeigen sie eine allgemeine Verwandtschaft: sie sind bedeutend löslicher in Wasser als gewöhnliche flüchtige Oele, und wenn man sein Urtheil nach dem Kartoffelöl, dem Amylalkohol, richten darf, so lässt es sich voraussehen, dass diese Fermentolea eigenthümliche Alkoholarten sein können, welche sich mit Säuren und Salzbildern vereinigen lassen zu zusammengesetzten Aetherarten, und sie bieten dadurch ein Feld von weit grösserem Interesse dar, als sie gegenwärtig haben können, wenn man sie als den flüchtigen Oelen analog betrachtet. Es ist zu bedauern, dass sie sich in so geringer Menge bilden und gewiss nicht sogleich rein, so dass es etwas kostbar werden kann, sie in einer hinreichenden Menge zu erhalten, um eine vollständige Untersuchung derselben nach dieser Richtung hin damit vornehmen zu können.

Producte der trocknen Destillation. Methylverbindungen. Borsaures Methyloxyd.

Ebelmen[1]) hat zweifach-borsaures Methyloxyd hervorgebracht. Man vermischt in einer tubulirten Retorte, die mit einem Thermometer versehen ist, gleiche Theile wasserfreien Holzalkohol und fein pulverisirte wasserfreie Borsäure, lässt sie einige Stunden lang zusammen stehen und destillirt dann das Gemisch, bis der Siedepunkt auf + 100° bis + 110° gestiegen ist. Das bis dahin Uebergegangene ist Holzalkohol. Man lässt dann die Retorte erkalten, behandelt den Inhalt mit wasserfreiem Aether, welcher den Borsäure-Aether auflöst und wasserhaltige Borsäure zurücklässt. Die Aetherlösung wird abdestillirt und der Rückstand bis zu + 110° erhitzt und dann erkalten gelassen, worauf er zweifach-borsaures Methyloxyd ist.

Es bildet bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine weiche Masse, welche sich zu Fäden ausziehen lässt, kann entzündet werden und verbrennt mit einer tiefer grünen Flamme, wie die entsprechende Aethyloxydverbindung. Durch Wasser wird es sogleich unter starker Wärme-Entwickelung zersetzt in Holzalkohol und in wasserhaltige Borsäure. Vermischt man die Lösung desselben in wasserfreiem Holzalkohol mit einer Lösung von wasserfreier Baryterde in demselben Lösungsmittel, so schlägt sich sogleich borsaurer Baryt nieder. Ebelmen hat nicht angegeben, ob dabei neutraler borsaurer Baryt in der Lösung zurückbleibt, was wohl möglich wäre, da das Methyloxyd kein Wasser antrifft, um sich in Holzalkohol zu verwandeln. Dieser Aether besteht aus $C^2H^6O + 2\dddot{B}$

Wird wasserfreier Holzalkohol mit seinem mehr-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 137.

fachen Gewicht wasserfreier Borsäure vermischt und destillirt, so verwandelt er sich in Methylläthergas und die Borsäure bleibt wasserhaltig zurück.

Ebelmen und Bouquet [1]) haben noch eine andere Methyloxyd-Verbindung mit Borsäure hervorgebracht, indem sie das Gas von Borsuperchlorid in wasserfreien Holzalkohol leiteten, auf dieselbe Weise, welche bei der Aethyloxyd-Verbindung angeführt wurde.

Der abgeschiedene Aether wird aus einer Retorte destillirt. Sobald dabei der Siedepunkt constant wird, wechselt man die Vorlage. Das bis dahin Uebergegangene ist Holzalkohol, welcher Salzsäure enthält. Darauf wird die Destillation fortgesetzt, bis der Siedepunkt zu steigen anfängt. Durch einige Rectificationen des Destillats, bei denen das zuerst Uebergehende abgenommen wird, erhält man es von einem constanten Siedepunkte von + 72°.

Dieser Aether bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, hat einen durchdringenden, an Holzalkohol erinnernden Geruch, und 0,9551 specif. Gewicht bei + 0°.

Er lässt sich entzünden und verbrennt mit grüner Flamme ohne Rückstand. Er löst sich in Wasser auf, fängt aber bald an, dadurch in Holzalkohol und in Borsäure zersetzt zu werden. Er besteht aus $3C^2H^6O + \dddot{B}$. Sein Gas hat 3,66 specif. Gewicht. Wenn sich die einfachen Volume zu 4 condensirt haben, so wiegt es nach der Rechnung 3,5903.

Wendet man zur Bereitung dieser Aetherart einen Holzalkohol an, welcher nicht völlig frei von den Stoffen ist, die ihm eingemengt sein können, so erhält man den Aether nicht abgeschieden, sondern ein

1) Ann. d. Chem. u. Phys. XVII, 59.

braunes Liquidum. Wird dieses destillirt, bis der Siedepunkt auf + 80° gestiegen ist, so theilt sich das Destillat, indem sich der Aether daraus abscheidet. In der Retorte bleibt eine schwarze Masse zurück, welche mehr als die Hälfte von dem angewandten Holzalkohol ausmachen kann.

Versuche, um kieselsaures Methyloxyd hervorzubringen, wollten nicht glücken, der Holzalkohol schwärzte sich durch das Kieselsuperchlorid und es wurden stinkende Destillations-Producte gebildet.

Essigsaures Methyloxyd mit Chlor.

Cloëz [1]) hat bemerkt, dass essigsaures Methyloxyd mit Chlor dasselbe Verwandlungs-Product gibt, wie ameisensaures Aethyloxyd. Er scheint jedoch nicht auf den Widerspruch in dem Resultat aufmerksam gewesen zu sein mit der Ansicht, dass diese Verwandlungsproducte Aetherarten sind, worin der Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird, welches dieselbe Rolle spielt. Es scheint als müsse ein Factum, welches an und für sich natürlich, aber der Theorie, von welcher man ausgeht, widerstreitend ist, einige Aufmerksamkeit erregen.

Zimmtsaures Methyloxyd.

Emil Kopp [2]) hat zimmtsaures Methyloxyd hervorgebracht. Die Säure wird in warmem Holzalkohol aufgeschlämmt, und Salzsäuregas bis zur Sättigung hineingeleitet. Der Aether wird darauf mit Wasser ausgefällt, getrocknet und über Bleioxyd rectificirt. Er ist ein öläbnliches, farbloses Liquidum, riecht angenehm gewürzhaft, hat 1,106 specif. Gewicht, und siedet erst bei + 241°.

Methylrhodanür.

Cahours [3]) hat das Methylrhodanür dargestellt. Es

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 16.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVII. 282.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 261.

wird erhalten, wenn man gleiche Theile Rhodankalium und schwefelsaures Methyloxyd-Kali in concentrirten Lösungen vermischt und destillirt. Diese Destillation ist jedoch schwierig auszuführen, weil das Sieden sehr stossend wird. Die Retorte muss hoch und 10 Mal grösser sein, als die angewandte Masse, wenn nicht Theile durch das Stossen in den Retortenhals geworfen werden sollen. Mit den Wasserdämpfen geht ein gelbliches, schweres, ölartiges Liquidum über, welches über Chlorcalcium getrocknet und dann umdestillirt Methylrhodanür ist.

Es ist flüssig, farblos, klar, riecht betäubend und lauchähnlich, hat 1,115 specif. Gewicht bei + 16°, und siedet zwischen + 132° und 133°. Wasser löst sehr wenig davon auf und nimmt den Geruch davon an. Von Alkohol und Aether wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. Salpetersäure von mittlerer Stärke löst es in der Wärme ebenfalls auf, scheidet es aber beim Erkalten wieder ab.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	32,98	4	32,858
Wasserstoff	4,21	6	4,094
Stickstoff	19,04	2	19,143
Schwefel	43,97	2	43,905

$= C^2H^6 + C^2N^2S^2$. Das specif. Gewicht in Gasform fand Cahours = 2,549 bis 2,57. Nach einer Condensation der Bestandtheile zu 4 Volumen berechnet ist es 2,527.

Es absorbirt im Tageslichte langsam Chlorgas und setzt dabei schöne Krystalle von Chlorcyan ab. Von Kalihydrat wird es in der Wärme unter Bildung von Ammoniak und Zweifach-Schwefelmethyl zersetzt,

wobei zugleich kohlensaures Kali und Cyankalium gebildet werden.

Durch Ammoniak wird es bald in einen braunen, humin(paracyan)artigen Körper verwandelt, wobei sich auch ein wenig von einem krystallisirenden Körper bildet.

Durch Zweifach-Schwefelkalium in Alkohol wird es in Rhodankalium und in Zweifach-Schwefelmethyl verwandelt.

Zweifach Schwefelmethyl.

Cahours[1]) hat auch das Zweifach-Schwefelmethyl hervorgebracht. Es wird erhalten, wenn man concentrirte Lösungen von Zweifach-Schwefelkalium und schwefelsaurem Methyloxyd-Kalk vermischt und destillirt. War das Schwefelkalium frei von einer höheren Schwefelungsstufe, so geht der grösste Theil zwischen + 110° und + 120° über. Es wird dann über Chlorcalcium getrocknet und für sich destillirt, wobei man in einer besonderen Vorlage aufsammelt, was bis zu einem Siedepunkte von + 116° übergeht, darauf geht zwischen + 116° und + 118° das Zweifach-Schwefelmethyl über, und das dann Zurückgebliebene enthält eine höhere Schwefelverbindung und geht erst zwischen + 160° und + 170° über.

Das Zweifach-Schwefelmethyl ist ein klares, farbloses Liquidum, welches das Licht stark bricht, und unerträglich und anhaltend nach Lauch riecht. Sein specif. Gewicht ist 1,046 bei + 18°, und sein Siedepunkt liegt zwischen + 116° und + 118°. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In Wasser ist es kaum auflöslich, aber es lässt sich mit Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen mischen.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 257.

Von einer starken Lauge kann es unverändert wieder abdestillirt werden. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte unverändert aufgelöst, aber in der Wärme zersetzen sie sich einander. Es besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	25,45	2	25,500
Wasserstoff	6,40	6	6,355
Schwefel	67,90	2	68,145

$= C^2H^6S^2$. Sein Gas hat nach Versuchen 3,287 specif. Gewicht. Berechnet nach einer Condensation zu 2 Volumen ist es 3,2565.

Von verdünnter Salpetersäure wird es nicht angegriffen, aber eine Säure von mittlerer Stärke greift es mit grosser Heftigkeit an, und bringt damit eine gepaarte Salpetersäure hervor, deren Zusammensetzung noch nicht untersucht worden ist. Aber wahrscheinlich ist sie ein Seitenstück zu der, welche sich aus den entsprechenden Aethyl- und Amyl-Verbindungen bildet. Das Kalisalz davon krystallisirt in langen, asbestähnlichen Nadeln. Das Barytsalz bildet glänzende Blätter, und die Salze von Strontianerde, Kalkerde und Bleioxyd werden ebenfalls krystallisirt erhalten.

Dreifach Schwefelmethyl.

Cahours fand, dass wenn man KS^5, anstatt KS^2, zur Bereitung anwendet, zuerst Zweifach-Schwefelmethyl übergeht, und dass, wenn man die Vorlage wechselt, nachdem der Siedepunkt + 200° erreicht hat, Dreifach-Schwefelmethyl übergeht, in Gestalt eines etwas gelblichen Oels, welches in seinen chemischen Reactionen im Uebrigen sich dem vorhergehenden ähnlich verhält. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	19,26	2	19,02
Wasserstoff	4,80	6	4,74
Schwefel	75,60	3	76,24

$= C^2 H^6 S^3$.

Methyl-Sulfocarbonat.

Cahours [1]) hat Methyl-Sulfocarbonat auf die Weise dargestellt, dass er concentrirte Lösungen von Kalium-Sulfocarbonat und schwefelsaurem Methyloxyd-Kalk vermischte und destillirte. Die Verbindung ging dabei mit den Wasserdämpfen über in Gestalt eines gelblichen Oels, welches in dem Wasser untersank. Es wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt.

Es ist ein gelbes Liquidum, riecht durchdringend, hat 1,159 specif. Gewicht bei + 18° und seinen Siedepunkt zwischen + 204° und + 205°. Es ist in Wasser kaum löslich, aber es löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	26,39	3	26,052
Wasserstoff	4,52	6	4,328
Schwefel	69,30	3	69,620

$= C^2 H^6 S + CS^2$. Sein specif. Gewicht in Gasform ist 4,652. Berechnet nach einer Condensation zu 2 Volumen wiegt es 4,7815.

Brom wirkt sehr heftig darauf ein und verwandelt es in einen orangegelben, krystallisirten Körper, ähnlich aussehend wie zweifach-chromsaures Kali. Er löst sich nicht in Wasser oder Alkohol, und sehr wenig in Aether, woraus er beim freiwilligen Ver-

1) L'Institut, Nr. 660, p. 359. Ausführlicher in Ann. de Ch. et de Phys, XIX, 162.

dunsten in feinen glänzenden orangegelben Nadeln anschiesst. Cahours glaubt, dass darin 1 Molecul Wasserstoff gegen 1 Molecul Brom ausgewechselt sei; aber ob er unter Molecul Atom oder Aequivalent verstehe, wird nicht angeführt. Chlor substituirt darin ebenfalls Wasserstoff. Von Kali in Alkohol wird es in Kali-Methyl-Oxysulfocarbonat verwandelt, wobei ein Oel abgeschieden wird, welches Zweifach-Schwefelmethyl zu sein scheint.

Zeise [1]) und nachher Cahours [2]) haben Methyl-Oxysulfocarbonat oder das früher sogenannte Methyloxyd-Sulfocarbonat (vgl. S. 519) hervorgebracht. Beider Resultate stimmen in der Hauptsache überein. Man löst Kali-Methyl-Oxysulfocarbonat in wasserfreiem Holzalkohol auf und bringt eine getroffene Quantität Jod in kleinen Portionen nach einander hinein; das Jod löst sich auf, es setzt sich Schwefel in Krystallen ab, und Jodkalium wird niedergeschlagen, während sich ein Gas entwickelt, welches nach Schwefelwasserstoff riecht, von dem es jedoch nicht viel enthält, indem es Kohlenoxydgas ist, welches die Verwendung von Kohlenstoff und Sauerstoff erklärt, die bei den Versuchen zur Hervorbringung der entsprechenden Aethyloxyd-Verbindung nicht entdeckt wurde (Jahresb. 1847, S. 783). Aus der klaren Lösung fällt Wasser das Methyl-Oxysulfocarbonat, welches von Wasser und Schwefel gehörig befreit und destillirt ein gelbliches dünnflüssiges Liquidum bildet. Es riecht stark und anhaltend, etwas aromatisch, aber

Methyl-Oxysulfocarbonat.

1) Oversigt over det K. Dansk. Vidensk. Selsk. Förhandl. Mödet d. 17 April 1846. p. 55.

2) Compt. rend. le 26 Oct. 1846. Ausführlicher in Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 158.

unangenehm. Der Geschmack ist nach Zeise süss. Nach Cahours hat es 1,143 specif. Gewicht bei + 15° und seinen Siedepunkt zwischen + 170° und + 172°. Nach Zeise ist das specif. Gewicht 1,17 (die Temperatur ist nicht angegeben), und der Siedepunkt + 154°. Es lässt sich nicht eher entzünden als bis alles erwärmt worden ist, und es verbrennt dann mit leuchtender Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Es besteht nach beider Analysen aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
	Zeise	Cahours		
Kohlenstoff	28,734	29,60	9	19,486
Wasserstoff	5,390	5,07	18	4,899
Schwefel	52,100	52,31	6	52,532
Sauerstoff	13,866	13,02	3	13,803

= $C^2H^6O\ddot{C} + 2C^2H^6S\ddot{\ddot{C}}$. Cahours fand das specif. Gewicht in Gasform = 4,266. Haben sich die 36 Volumen zu 6 Vol. condensirt, so wiegt es nach der Rechnung 4,2245. Jeder von diesen zusammengesetzten Bestandtheilen, kohlensaures Methyloxyd und Methyloxyd-Sulfocarbonat, macht in Gasform 2 Volumen auf 1 Atom aus. Daraus sieht man ein, dass sich diese 6 Volumen ohne Condensation vereinigt haben.

Eine geringere Quantität davon setzt, wenn man sie mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol digerirt, bald kohlensaures Kali ab, von dem dabei mehr gebildet wird, als das Salz enthält, bis das Methyl-Sulfocarbonat in Methyl-Sulfhydrat verwandelt worden ist.

Durch Chlor wird es im Tageslichte in einen krystallisirenden Körper verwandelt, welcher beim Zutritt von Sonnenschein schmilzt und darauf zuletzt Krystallnadeln bildet.

Heintz [1]) hat das ölähnliche Product untersucht, welches man in geringer Menge bei der Bereitung von Oenylalkohol (Aceton) durch trockne Destillation von Bleizucker mit seinem halben Gewicht Kalk bekommt. Es wird aus dem Oenylalkohol durch Wasser abgeschieden und besteht aus mehreren ölähnlichen Verwandlungs-Producten der Essigsäure, welche nach dem Austrocknen über Chlorcalcium durch eine fractionirte Destillation getrennt werden können. Heintz sammelte davon die Portion auf, welche zwischen + 120° und + 130 überging, worauf sich der Siedepunkt allmälig auf + 300° erhöhte, und in der Retorte zuletzt eine theerähnliche Masse zurückblieb. Oenyloxyd.

Durch vorsichtige Rectification des ersten Destillats bekam er einen farblosen, ölähnlichen Körper, welcher die Eigenschaften des Oenyloxyds besass und ausserdem auch die Zusammensetzung desselben, welche er fand (C = 75,12, H = 12,48):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,544	6	73,513
Wasserstoff	10,272	10	10,179
Sauerstoff	16,184	1	16,310

= $C^6H^{10}O$, was die Zusammensetzung des Oenyloxyds ist.

Die Oele welche in höherer Temperatur übergehen, sind Gemenge, welche vielleicht ähnliche Verbindungen enthalten, aber worin der Gehalt an Kohlenstoff um so grösser wird, je höher der Siedepunkt ist, bei dem das Oel übergeht, und Wasserstoff und Sauerstoff abnehmen. Sie konnten nicht getrennt werden. Einen Bestandtheil, welcher Kane's Duma-

1) Poggend. Ann. LXVIII, 277.

sin (Jahresb. 1840, S. 606) entsprochen hätte, konnte Heintz nicht darin finden.

Naphtalinschwefelsäuren.

Laurent[1]) hat ganz kurz die Existenz von einigen gepaarten Schwefelsäuren angekündigt, worin der Paarling ein Chlorür oder Bromür von zusammengesetzten Radicalen ist, wie sie durch Einwirkung von Brom auf Naphtalin erhalten werden. Vermuthlich werden diese Säuren ausführlicher beschrieben werden, so dass ich Gelegenheit erhalte, auf sie weiter zurückzukommen.

Analysen von Pflanzen und Pflanzentheilen.

Caffee.

Payen[2]) hat Versuche zur Analyse des Caffee's ausgeführt, wonach die Bestandtheile desselben folgende sind:

Lignin (Cellulose)	34
Hygroscopisches Wasser	12
Fett	10—13
Gummi (Dextrin, Traubenzucker) unbestimmte Pflanzensäure	15,5
Legumin	10
Caffeesaures Caffein-Kali	3,5—5
Freies Caffein	0,8
Stickstoffhaltiger Stoff	3
Flüchtige Oele, mehrere Arten	0,003
Asche aus gewöhnlichen Bestandtheilen	6,697.

Man kann hier fragen, ob die unbestimmte Pflanzensäure Caffeegerbsäure gewesen ist, welche hier fehlt.

Mutterkorn.

Bonjean[3]) hat eine Analyse des Mutterkorns (Secale cornutum) mitgetheilt, nach welcher darin enthalten sind:

---

1) Revue scientif. et industr. XXXI, 234.
2) Journ. f. pract. Ch. XXXVIII, 461.
3) Traité th. et prat. de l'ergot, p. 66.

Fettes Oel (giftiges)	37,50
Ergotin mit Extractivstoff	13,25
Braunes Harz	2,35
Pulverförmiger, röthlicher Körper (Ergotin Wiggers)	0,40
Stearin	0,63
Gummi	1,62
Gluten vegetabile	0,12
Violetter Farbstoff	0,40
Fungin	1,12
Phosphorsaures Kali und phosphorsaure Talkerde	0,75
Phosphorsaurer Kalk (Knochenerde)	3,42
Eisenoxyd	0,31
Kieselsäure	0,87
Lignin (Cellulose)	24,35
Wasser	3,25

Ausserdem Spuren von Traubenzucker und einem riechenden Körper, und von Kupferoxyd (?).

Reinsch [1]) hat das Spartium Scoparium untersucht und darin, ausser den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen, eine grosse Menge Pflanzenleim gefunden, welcher aus der Infusion durch Gerbsäure fällbar ist, und einen eigenthümlichen bitteren Körper, analog dem aus Quassia, und von dem er es als *wahrscheinlich* betrachtet, dass er krystallisirbar sei. In der Wurzel fand er Stärke, welche in dem Stamme und den Zweigen fehlte.

Derselbe [2]) hat auch die Sumbulwurzel untersucht und darin ein Harz gefunden, welches er Sumbulamsäure nennt, und worüber er die Erfahrung gemacht zu haben glaubt, dass wenn man es in Alkohol

1) Jahrb. für pract. Pharm. XII, 141.
2) Das. XIII, 68.

auflöst und Salzsäuregas in die Lösung leitet, es sich dadurch in eine Verbindung von Harz mit Aethyloxyd verwandeln lasse.

Bley [1]) hat einige Versuche über die Bestandtheile der Blumen von Plantago medio angestellt. Er fand darin ausser gewöhnlichen Bestandtheilen einen rothen Farbstoff und ein leicht veränderliches flüchtiges Oel.

Robiquet d. J. [2]) hat die Aloe socotrina analysirt und darin gefunden:

Aloetin	85,00
Ulminsaures Kali	2,00
Schwefelsauren Kalk	2,00
Galläpfelsäure	0,25
Albumin	8,00
Kohlensaures Kali Phosphorsauren Kalk Kohlensauren Kalk	Spuren.

Riegel [3]) hat einen Beitrag zur Kenntniss über die Bestandtheile der Schwämme geliefert, und Goldmann [4]) hat Versuche über den Inhalt von Peziza inquinans mitgetheilt.

Untersuchungen von Aschen.

Knop [5]) hat, ausser einer Betrachtung über richtige Aschen-Bestimmungs-Methoden, eine Zusammenstellung aller bis jetzt gemachten Aschen-Analysen mitgetheilt. In Bezug auf den Gehalt an Thonerde, welcher in der Asche von verschiedenen Flechten gefunden worden ist, so betrachtet ihn Knop [6]) als

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 169.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. X, 173.
3) Jahrb. f. pract. Pharm. XII, 168.
4) Poggend. Ann. LXVII, 129.
5) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 14.
6) Das. S. 347.

zufällig und mechanisch mitgefolgt. Dabei muss jedoch erinnert werden, dass Lycopodium complanatum weinsaure Thonerde enthält, welche ausgezogen werden kann und in der Färberei wirklich zum Beizen angewandt wird. Crasso[1]) hat die Asche der Weinrebe untersucht. Zaalmüller, Fleitmann und Horsford[2]) haben die Asche von Spinacea oleracea, Scirpus lacustris, Lolium perenne und Trifolium pratense analysirt. Namur[3]) die Asche der Blätter von Brassica Rapa. Petzholdt[4]) hat die Asche von gesundem und von brandigem Waitzen derselben Art verglichen. Erdmann[5]) hat wichtige Beiträge in Betreff der Asche und des Schwefelgehalts der Samen geliefert.

Daubeny[6]) hat bei einer Darstellung von landwirthschaftlichen Versuchen mit Circulationsbau, wobei also die Pflanzen auf ungleichem Boden in verschiedenen Jahren hervorgebracht wurden, die Bestandtheile der Asche für jeden Jahrgang von einerlei Pflanzen untersucht, und hat sie sehr verschieden gefunden. Diese Versuche betreffen Roggen, Kartoffeln, Rüben, Hanf und Lein. Sie legen dar, dass weder die absolute Quantität der Asche von einerlei Pflanze gleich ist, noch dass das wechselseitige Verhältniss zwischen den Bestandtheilen dasselbe bleibt. Im Allgemeinen hat er gefunden, dass sich in der Asche der Pflanzen von allen Bodenarten sehr wenig Natron in einer anderen Form als in der von Kochsalz findet, und dass

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. LVII, 67.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 380—391.
3) Das. LIX, 264.
4) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 48.
5) Das. XXXVI, 275.
6) Das. XXXIX, 71.

es eigentlich Kali ist, welches in die organischen Verbindungen eintritt, die beim Verbrennen zerstört werden und das Alkali frei hinterlassen. In Betreff der interessanten Einzelheiten dieser Versuche muss ich auf die Abhandlung verweisen, weil sie eigentlich mehr in die Agronomie als in die Chemie gehören.

Thierchemie.

Physiologische Arbeiten.

Matteucci[1]) hat eine Arbeit über diejenigen Phänomene bei lebenden Körpern, besonders bei Thieren, welche auf physikalischen Verhältnissen beruhen, herausgegeben. Es werden darin abgehandelt: Einsaugungen durch Capillarkraft, Endosmose und Exosmose, Absorption, Digestion, Athmen, Blutbildung, Ernährung, Wärme-Entwicklung, Elektricität-Entwicklung und elektrische Einflüsse, Licht-Entwickelung, Wirkungen von Schwere, Wärme, Licht, Nervenkraft, Muskelkraft, Kreislauf der Flüssigkeiten, Stimme, Gehör und Gesicht. Sie enthält zwar keine, für jetzt neue Facta, sondern sie ist eine mit grosser Klarheit ausgeführte Zusammenstellung der älteren, späteren und neuesten Untersuchungen über jene Verhältnisse. Die Arbeit hat ein Verdienst, welches hoch geschätzt werden muss, und welches darin besteht, dass sie sich in ihren Schlüssen nicht über das hinaus erstreckt, was die Versuche unmittelbar veranlassen, und dass sie deutlich zu erkennen gibt, was wir noch nicht erklären können. Dadurch stellt sich diese Arbeit in ein höchst vortheilhaftes Licht, und sie macht eine so angenehme

1) Leçons sur les phénomènes physiques des corps vivants. Par C. Matteucci. Paris. v. Masson.

Unterbrechung gegen die chemischen Probabilitäts-Physiologien der gegenwärtigen Zeit, welche die überzeugendste Sprache anwenden uns einzubilden, dass wir verstehen, was wir begreifen zu können doch noch weit entfernt sind. Als Beispiel mag angeführt werden, dass wenn Liebig die Zahl für die Wärme-Einheiten, welche beim Verbrennen einer bestimmten Quantität von Kohlenstoff und Wasserstoff entwickelt wird, darüber hinaus vergrössert, was Versuche angeben, um die Wärmequantität zu bekommen, welche in einem lebenden Thier entwickelt wird, um gleich zu sein mit der, welche der Kohlenstoff und Wasserstoff, gemengt mit Kohlensäure und Wasser entwickelt haben würden, wenn sie in Sauerstoffgas zu Kohlensäuregas und Wasser verbrannt worden wären, so bemerkt Matteucci, nachdem er Dumas und Liebig's Theorie über nicht stickstoffhaltige Nahrungsmittel als Brennmaterialien angeführt hat, dass wenn es auch nicht bestritten werden könne, dass Kohlenstoff oder Wasserstoff, wenn sie auf nassen Wege in Kohlensäure und in Wasser verwandelt werden in dem Moment, wo sie aus einer bestehenden organischen Verbindung ausgeschieden werden, Wärme entwickeln, diese doch unmöglich in derselben Quantität entstehen kann, als wenn ungebundener Kohlenstoff und Wasserstoff durch Sauerstoffgas in Kohlensäure und in Wasser verwandelt werden. Die erste Vereinigung zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff muss schon mit einer Wärme-Entwickelung begleitet gewesen sein, und um eben so viel muss die weniger betragen, welche die nachher stattfindende Verwandlung in Kohlensäure und Wasser hervorbringt, und so lange uns die Grösse dieses Abzugs noch unbekannt ist,

fehlt einer Berechnung der Quantität von Wärme, welche bei der Bildung von Kohlensäure und Wasser in lebenden Körpern entwickelt wird, durchaus aller Grund, und es ist deutlich, dass es noch eine andere Quelle für die Entwickelung und Regulirung der Wärme geben müsse, welche uns aber noch unbekannt ist.

Die Darstellung des Einflusses der Elektricität und der Erregung derselben durch Muskeln und Nerven (Jahresb. 1845, S. 651) ist verhältnissmässig ziemlich lang ausgedehnt, aber diess wird bei einer wissenschaftlichen Aufstellung von Thatsachen, für die der richtige Leitfaden noch nicht gefunden worden ist, ganz unvermeidlich, weil das Wesentliche nicht von dem Unwesentlichen unterschieden werden kann. Er wiederholt hier den Ausdruck seiner Ueberzeugung, dass es nicht bewiesen werden könne, dass die Nerven durch einen *elektrischen Strom* wirken (Jahresb. 1847, S. 820), und er kommt dann zu dem Schluss, dass die Nervenkraft etwas Eigenthümliches sei, von derselben Art, wie die Elektricität, das Licht und die Wärme, so höchst ähnlich und verwandt der Elektricität, dass es selbst Inductions-Phänomene hervorbringt, deren Dasein er auf eine sehr aufklärende Weise darlegt, und für welcher eignen Kraft Ströme die Nerven die Leiter werden. Darin besteht eine von den wenigen Vermuthungen, welche Matteucci sich in dieser Arbeit erlaubt hat.

Bei dieser Hypothese kann die Erinnerung gemacht werden, dass sie, wie man sich früher auszudrücken pflegte, *entia praeter necessitatem multiplicat.* Da wir sowohl aus Matteucci's Versuchen als auch aus früheren von Anderen ersehen haben, dass bei gewissen Thieren aus Theilen des Nervensystems Elektricität nicht bloss entwickelt, sondern

selbst zu gewaltsamen, beweisbar elektrischen Schlägen angewandt werden kann, so ist es deutlich und klar, dass die Elektricität eine Kraft ist, welche von dem Nervensystem erregt und angewandt werden kann. Aber wenn auch Matteucci's Versuche darlegen, dass die Wirkungen der Nerven nicht darin bestehen, dass sie einen elektrischen Strom leiten, gleichwie dieser von einem Metalldraht geleitet wird, so folgt daraus doch nicht, dass eine andere in der übrigen Natur nicht vorhandene Kraft in dem Nervensystem der Thiere entstehen und mit diesem wieder verschwinden müsse. Schon diese Vergänglichkeit spricht dagegen. Es will scheinen, als läge es am nächsten, in der lebenden und todten Natur als allgemeine Grundkraft die Elektricität zu vermuthen, aber hier nicht wirkend in Gestalt von gewöhnlichen Strömen, sondern nach einer von den vielen anderen Arten, in welchen sie ihre Wirksamkeit äussert, welche uns zu erforschen noch nicht geglückt ist. Denkt man nur an die Hervorbringung dieser Kraft durch Induction, und an die Art, nach welcher ein zugleich vorhandener magnetischer Strom zur Induction des elektrischen mitwirken muss, so wird eine besondere neue Kraft in der aura nervea noch weniger wahrscheinlich, und es dürfte sich in Zukunft wohl beweisen lassen, dass das im Nervensysteme Wirksame die allgemeine Grundkraft der Natur ist, angewandt in einer für den thierischen Organismus ganz eigenthümlichen Weise.

Matteucci hat durch seine Arbeit der Physiologie einen grossen Dienst erzeigt. Selbst diejenigen, welche den neueren Fortschritten der Wissenschaft mit der Aufmerksamkeit gefolgt sind, dass ihnen jedes einzelne Factum schon bekannt ist, werden sich

interessiren, sie hier zu einem corpus doctrinae zusammengestellt zu sehen.

Matteucci[1]) hat ferner eine Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Erregung elektrischer Ströme durch Berührung ungleicher thierischer Theile in einer gewissen Ordnung mitgetheilt, und er hat durch neue Versuche die früher gemachte Beobachtung bestätigt, dass wenn in dem Nerv eines eben getödteten Frosches der positive Strom in der Richtung von dem Rückenmark nach den Extremitäten geht, das Schliessen der Kette heftigere Wirkungen hervorbringt, und der fortdauernde Strom die Reizbarkeit des Nerven rascher erschöpft, wiewohl sich die Muskeln während des letzteren in Ruhe befinden, als wenn der negative Strom in derselben Richtung geht, wobei sich nicht blos die Reizbarkeit des Nervens während des fortdauernden Stroms besser erhält, sondern selbst bedeutend erhöht wird, wenn sie vorher im Abnehmen begriffen gewesen war. Dies ist eine wichtige Erfahrung, deren Ursache in Zukunft zu entdecken wohl einmal glücken dürfte, welche dann viel Licht in dem Begriff von der Art des im Nervensystem Wirkenden geben kann.

Versuche über die Verdauung.

Boussingault[2]) hat sehr merkwürdige Versuche über die Verdauung angestellt, wovon ich hier nur die allgemeinen Resultate anführen kann, weil es mich zu weit führen würde, wenn ich die Vorkehrungen und Einzelheiten in einem Gegenstande beschreiben wollte, welcher ganz in das Bereich der eigentlichen Physiologie fällt.

Die Veranlassung zu diesen Versuchen gab Bous-

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 109. XIX, 25.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XVIII, 444.

singault's Beobachtung, dass der Reis aus dem Kropf einer Ente mehr Fett enthielt, wie derselbe Reis, ehe ihn die Ente gefressen hatte. War dieses Fett aus dem Reis gebildet?

Zu diesem Endzweck liess er die Ente 36 Stunden lang hungern, wobei ihr aber hinreichend Wasser dargeboten wurde. Als die Ente dann getödtet wurde, zeigte sich ihr Magen und Darmkanal nicht leer, die Secretionen in denselben hatten fortgedauert, und wiewohl frei von Nahrungsstoffen, so enthielt der Darmkanal doch solche Stoffe, welche während der Zeit darin abgesondert waren, und diese Stoffe enthielten Fett in hinreichender Menge, um dem Zuschuss in dem untersuchten Reis zu entsprechen, auch hatte sich eine gewisse geringe Quantität Harnsäure in dem hinteren Theile des Darmkanals abgesondert. Da sich diese Quantität von Fett und der Gehalt an Harnsäure bei drei auf dieselbe Weise behandelten Enten gleichfanden, so konnten nachher Versuche über die Fettbildung aus Nahrungsstoffen angestellt werden.

Nach gleich langer Zeit des Fastens liess er die Enten mit verschiedenen Nahrungsstoffen füttern, und nach 10 Stunden, am Ende der Verdauungszeit, dann tödten.

Nun zeigte es sich, dass wenn das Fett aus den eigenen Flüssigkeiten der Ente, welche sich in den Gedärmen angesammelt hatten, von dem abgezogen wurde, welches sich in dem Inhalt der Gedärme befand, ein Theil von dem Fett, welches der Zusammensetzung des Reis' angehört hatte, absorbirt worden war.

Stärke und Zucker bildeten während des Verdauungs-Processes kein Fett, und Gummi arabicum

erlitt während der Verdauung keine Veränderung, sondern es wurde mit dem Koth weggeführt. Die Quantität der Harnsäure im Koth war in diesem Falle eben so gross, wie wenn die Ente keine Nahrung bekam.

Das Fett von Speck wurde bis zu 0,84 Grammen für jede Stunde absorbirt, und was übrig blieb, d. h. was nicht absorbirt wurde, folgte den Excrementen, und der Koth enthielt nicht mehr Harnsäure, als wenn die Ente keine Nahrung bekam.

Cacao veranlasste eine eben so grosse Absorption von Fett in einer Stunde, und der Ueberschuss folgte dem Koth.

Albumin, Fibrin und Casein, frei von Fett, veranlassten die Neubildung einer gewissen geringeren Quantität von Fett während der Verdauung, und in den Koth wurde viel Harnsäure abgesondert.

Leim brachte dasselbe Resultat hervor. Boussingault hält dieses für einen neuen Beweis der Unrichtigkeit der von Magendie vertheidigten Ansicht, dass der Leim durchaus keine ernährende Eigenschaften besitze.

Fleisch entsprach allen Zwecken eines Nahrungsstoffs, weil es alle Stoffe enthielt, welche für die Ernährung erforderlich waren, und es war das einzige von diesen, welches von der Ente gutwillig verzehrt wurde.

Bei einer Vergleichung des Kohlenstoffgehalts in diesen Nahrungsstoffen mit der Quantität Kohlenstoff, welche in einer bestimmten Zeit durch das Athmen der Ente als Kohlensäure weggeht, zeigte es sich, dass nur Fleisch und Leim hinreichend Kohlenstoff enthielten, aber alle übrigen nicht, deren Gehalt also durch Zusatz von anderen, nicht stickstoffhaltigen Stoffen

(Brennmaterial, nach der Liebig-Dumas-Boussingault'schen Theorie) vergrössert werden müsste.

Bernard[1]) hat durch einen recht schönen Versuch gezeigt, dass die Beschaffenheit des Chylus und Harns der Thiere von der Art der Nahrungsmittel abhängt. Bei fleischfressenden Thieren bezeichnet er es als Charactere, dass der Chymus sauer ist, der Chylus milchähnlich, der Harn klar, bernsteingelb und sauer. Bei grasfressenden Thieren dagegen ist der Chymus alkalisch, der Chylus klar, und der Harn trübe und alkalisch.

Als er Kaninchen mit gekochtem Fleisch und Hunde mit Brei von Kartoffeln und Möhren fütterte, so bekam der Harn der Kaninchen alle Eigenschaften von dem eines fleischfressenden Thiers, und der von dem Hunde wurde ganz so beschaffen, wie von einem grasfressenden Thier. Wiewohl dieses Resultat wohl hätte vorausgesehen werden können, so ist es doch von grossem Interesse. Er bestätigte ausserdem auch die ältere Erfahrung, dass nach dem Durchschneiden der zum Magen gehenden Zweige des achten Nervenpaars alle Digestion im Magen aufhört. Es ist zu bedauern, dass er dabei nicht auch Wilson's Angabe prüfte, nach welcher der Verdauungsprocess ununterbrochen fortdauert, wenn man durch die abgeschnittenen Nerven einen schwachen elektrischen Strom leitet.

Knochenbildung beim Schwein.

Boussingault[2]) hat Untersuchungen über die Entwickelung der Knochenbildung beim Schwein angestellt. Die Resultate ergeben sich aus der folgengen Aufstellung:

---

1) Comptes rend. XXII, 534.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 486.

	Gewicht des Schweins.	Skelett in der Luft getrocknet.	Skelett nach dem Brennen.	Phosphor-Säure.	Kalk.
	Kilog.	Grammen	Grammen	Grammen	Grammen
Neugebornes Ferkel . . .	0,65	48	21	9	10
Zuwachs nach 8 Monaten. .	60,55	2901	1353	591	701
Zuwachs in 8 Monaten . .	59,95	2853	1332	582	691
Täglicher Zuwachs	—	11,7	5,5	2,4	2,8
Bei einem Alter von 11½ Monat	67,24	3407	1586	711	841
Zuwachs in 93 Tagen . . .	6,69	554	254	129	150
Zuwachs für jeden Tag . .	—	6	2,6	1,4	1,6

Die gebrannten Knochen von dem älteren Ferkel bestanden aus:

Kalkerde	53,0
Talkerde	1,8
Alkalisalz	0,4
Phosphorsäure	44,8

Die Kohlensäure war bei dem Brennen völlig ausgetrieben. Boussingault berechnet im Uebrigen den phosphorsauren Kalk in der Knochenerde zu $\dot{C}a^{3}\ddot{\ddot{P}}$, was ein Irrthum ist; er ist nämlich $\dot{C}a^{2}\ddot{\ddot{P}} + 2\dot{C}a^{3}\ddot{\ddot{P}}$.

Diese Versuche legen dar, wie das Knochengerüste während der ersten Lebensperiode in einem grösseren Verhältnisse zugenommen hat, als während der letztern. Das Ferkel wurde während der letzten 93 Tage mit einem Brei von gekochten Kartoffeln gefüttert, wozu die Kartoffeln 544 Kilogrammen betrugen. Durch Analyse dieser Kartoffeln wurde ihr Gehalt an Phosphorsäure und an Kalkerde bestimmt. Sie enthielten die Phosphorsäure im Ueberschuss, aber nur 98 Grammen Kalk, und dennoch hatten die Knochen während der Zeit 150 Grammen an Kalk zugenommen, während der abgegangene Koth nach von Zeit zu Zeit damit angestellten Untersuchungen 216 Grammen Kalk weggeführt hatte. Der Zuschuss von Kalk in den Knochen und der Kalk in dem Koth hatte also

268 Grammen mehr betragen, als die verbrauchten Kartoffeln enthielten. Dieser Kalk-Zuschuss, welcher ganz unerwartet aussieht, hat jedoch eine ganz natürliche Quelle, nämlich in dem Wasser, welches das Ferkel zu saufen bekam und mit welchem die Kartoffeln gekocht wurden. Dieses Wasser enthielt in 100000 Theilen 19,9 Th. reine Kalkerde, und es wurden davon in den 93 Tagen 900 Liter verbraucht.

Legt man nun den Kalkgehalt des Wassers und der Kartoffeln zusammen, so beträgt er 277 Grammen, und der Kalk, welcher in den Knochen zurückgeblieben und mit dem Koth weggegangen ist, macht 268 Grammen, welche sich von jenen nur um 9 Grammen unterscheiden, welche aus Verlusten sowohl von Wasser als auch von dem Futter, die nicht vollkommen vermieden werden konnten, leicht zu erklären sind.

Blut und dessen Bestandtheile.

Ist das Alkali des Blutes kohlensaures?

Liebig[1]) hat darzulegen gesucht, dass das Blut kein kohlensaures Alkali enthalte. Er verdünnte 4 bis 5 Pfund Ochsenblut mit der doppelten Volummenge Wassers, coagulirte es dann durch Kochen, presste das Coagulum aus, und verdunstete eine dem Blute gleiche Gewichtsmenge von der klaren, alkalischen Flüssigkeit in einer Retorte bis davon ungefähr nur noch 40 Cub. Centim. übrig waren. Dieser Rückstand bildete einen grünbraunen Syrup, welcher in zwei gleiche Theile getheilt wurde. Der eine davon wurde über Quecksilber in eine Glocke geführt und darin bis zur Sättigung des Alkali's mit Salzsäure vermischt, wobei sich aber keine Kohlensäure entwickelte. Die zweite Hälfte wurde über Quecksilber einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgesetzt, und absorbirte ihr dreifaches Volum Kohlensäuregas. Liebig schliesst

1) Ann. d. Chem. u. Phys. LVII, 126.

daraus, dass das Alkali im Blute keine Kohlensäure enthalten, und dass das darin enthaltene, dem Ansehen nach freie Alkali basisches phosphorsaures Natron, $\dot{N}a^{3}\ddot{\bar{P}}$, sei, gleichwie Enderlin aus seinen Versuchen mit der Asche geschlossen hatte.

Hiergegen ist Marchand [1]) aufgetreten und hat gezeigt, dass man ohne allen richtigen Grund aus der Asche schliesst, in welcher Verbindung eine unorganische Basis in einem organischen Körper enthalten gewesen ist. Er erinnert an die grosse Menge von Kohlensäure, welche im Blute, besonders dem venösen, enthalten ist, und an die Nothwendigkeit, dass dieses Alkali durch die Kohlensäure mit dem phosphorsauren getheilt werden müsse, um so viel mehr, als es bereits bekannt sei, dass Kohlensäure in einer Lösung von $\dot{N}a^{2}\ddot{\bar{P}}$ sich eines Theils von dem Natron bemächtigt und das phosphorsaure Natron auf den Sättigungsgrad bringt, welchen es in einem so getroffenen Gemisch von $\dot{N}a\ddot{\bar{P}}$ mit $\dot{N}a^{2}\ddot{\bar{P}}$ hat, dass es völlig neutral reagirt. Dieses kann unmöglich bestritten werden. Marchand wiederholte Liebig's Versuche, und er fand, dass wenn das Alkali in dem gelbgrünen Syrup mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und das Gemisch bis zum Sieden erhitzt wurde, ein wenig Kohlensäuregas wegging, welches in Barytwasser aufgefangen und aus dem Niederschlage durch Salzsäure wieder ausgetrieben wurde.

Wir sind nun bald seit 10 Jahren so daran gewöhnt, aus dem Laboratorium zu Giessen eine Menge schwankender und übereilter thierchemischer Untersuchungen mit grossen Ansprüchen auf Zuverlässigkeit verkündigt zu sehen, dass man jetzt nur mit

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 321.



einer gewissen Vorsicht von thierchemischen Angaben von dorther Kenntniss nehmen kann. Offenbar ist dieser Gegenstand ein solcher, in welchem der Meister erst späth Kenntnisse zu erlangen angefangen hat, in welchem also die Lehrlinge natürlicherweise allzusehr Anfänger sein müssen.

Die streitige Frage hier ist durchaus nicht so einfach, wie sie aussieht. Als ich vor 40 Jahren das Blut analysirte [1]), zeigte es sich, dass dasselbe nur sehr wenig phosphorsaures Natron enthält, und dass in der Flüssigkeit vom coagulirtem Serum durch Barytwasser nur ein äusserst geringer, durch Kalkwasser so gut wie gar kein Niederschlag entsteht. Ich zeigte, dass die Phosphorsäure, welche in der Asche des Bluts vorkommt, dem grössten Theile nach, und die Schwefelsäure ganz und gar durch Verbrennung von Phosphor und Schwefel hervorgebracht worden sind, welche Bestandtheile der eiweissartigen Körper des Bluts gewesen waren. Coagulirt man das Serum des Bluts durch Kochen mit Wasser, wäscht das Coagulum gut mit siedendem Wasser aus, trocknet und verbrennt

1) Diese Untersuchung wird sicher von Vielen als zu den veralteten gehörend betrachtet werden, gleichwie sie allerdings auch zu denen gehört, welche von den Chemikern der jetzigen Zeit vergessen worden sind. Aber richtig beobachtete Thatsachen veralten niemals, sie erhalten sich für alle Zeiten. Diese Abhandlung wurde im Schwedischen 1808, als Einleitung zu dem letzten Theil meiner „Föreläsingar i Djurkemien" gedruckt. Ein Auszug daraus findet sich in den Transactions of the London Medico-Chirurgical Society, T. III, 1813, und als eine besondere Broschüre ist sie von G. Delarive daraus übersetzt, Paris und Geneve 1814. Im Deutschen ist sie in Schweiggor's Journal, Bd. X und XI, aufgenommen worden.



es, so erhält man 1,8 Proc. Asche [1]), welche phosphorsauren Kalk, freie Kalkerde und ein wenig kohlensaures Natron enthält.

Dies zeigt, dass sich das Albumin im Blute mit dem Alkali und mit dem Kalk chemisch verbunden befindet, und dass es bei dem Uebergang in den coagulirten Zustand den Kalk zurückhält, aber den grössten Theil von dem Alkali fahren lässt, welches dann, so weit es mit dem Albumin verbunden gewesen war, kohlensäurefrei ist. Das Alkali in der Flüssigkeit hält dadurch seinerseits eine nicht so unbedeutende Quantität von dem coagulirtem Albumin aufgelöst zurück, welches während des Einkochens etwas verwandelt den grüngelben Syrup ausmacht, welchen Liebig erhielt. Aber dies verhindert nicht, dass, da Kohlensäure im Blute enthalten ist, ein Theil des Alkali's auch von dieser aufgenommen werden kann. Dadurch ist es also klar, dass die Flüssigkeit, welche von Liebig untersucht wurde, so wenig kohlensaures Alkali enthalten konnte, dass sich durch eine freie Säure nicht eher Kohlensäuregas daraus entwickelte, als bis sie damit, wie bei Marchand's Versuchen, bis zum Sieden erhitzt wurde.

Schwefelgehalt in den proteinartigen Körpern.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1839, S. 534, und besonders 1840, S. 639, der merkwürdigen Entdeckung von Mulder, dass Albumin und im Allgemeinen die demselben ähnlichen Bestandtheile aus dem Pflanzen- und Thierreiche einen eigenthümlichen stickstoffhaltigen Körper enthalten, mit dem Phosphor und Schwefel und zuweilen auch phosphorsaure Kalkerde nach ungleichen Verhältnissen und in einer Art verbunden sind, welche noch nicht recht klar ist, dass die ver-

1) Föreläsningar i Djurkemien, II, XLVI.

schiedenen Proportionen von diesen hinzugekommenen Stoffen die Unterschiede begründen, welche zwischen Thieralbumin, Pflanzenalbumin, Fibrin, Casein, Legumin u.s.w. stattfinden, und dass dieser Körper, welchen Mulder *Protein* nennt, daraus abgeschieden, von allen einerlei Eigenschaften und Zusammensetzung hat. Mulder gab für diesen Körper die Formel $C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}$. Diese Versuche wurden in dem Laboratorium zu Giessen wiederholt und bestätigt, ohne dass man inzwischen auf die Person, welche eigentlich die Entdeckung gemacht hatte, besondere Rücksicht nahm. Man stellte andere Formeln auf und betrachtete die Sache fast ganz wie eine dieser Schule angehöriges Eigenthum. Aber ganz unvermuthet erkannte man den Entdecker öffentlich an, und Liebig [1]) erklärte, dass weder er, noch seine Schüler einen solchen schwefelfreien Körper hätten hervorbringen können, wie Mulder's Protein, noch einen solchen Körper, wie Mulder's Proteinbioxyd, wobei er Mulder aufforderte, sein Verfahren recht umständlich zu beschreiben. Die Veranlassung zu dieser Front-Veränderung entstand durch die Beobachtung, dass wenn diese schwefelhaltigen Körper mit Königswasser behandelt werden, sich nicht aller Schwefel zu freier und mit Chlorbarium fällbarer Schwefelsäure oxydirt, was dagegen stattfindet, wenn man den Körper durch Verpuffen mit Salpeter und kohlensaurem Kali zerstört. Man hatte gefunden, dass das nach Mulder's Angabe bereitete Protein durch diese Behandlung noch Schwefelsäure hervorbrachte, welche in dem verbrannten Rückstande gefunden wurde. Darauf gab Liebig einem seiner Schüler in dem

1) Ann. der Chem. und Pharm. LVII, 129 und 131.

Laboratorium zu Giessen, Laskowsky, den Auftrag, durch Versuche zu beweisen, dass ein solcher schwefelfreier Körper, wie Mulder's Protein, nicht existire, und dieses wurde in einer weitläufigen Arbeit ausgeführt [1]). Laskowsky hatte eine leichtere Methode, wie die von Mulder vorgeschriebene, gefunden um schwefelfreies Protein zu bekommen, welches aber, um den deutlichen Zweck mit dieser Schrift nicht zu verfehlen, nicht für Protein angesehen werden durfte, in Folge dessen er es mit höhnender Höflichkeit Mulder anheimstellt, ob er nicht selbst finden werde, dass die ganze Entdeckung keinen Werth habe.

Es ist ein Gebrauch von Liebig, dass wenn das Ansehen eines wissenschaftlichen Zeitgenossen gekränkt werden soll, er selbst ganz kurz die Einleitung zu der Fehde gibt, und darauf die Arbeiten des älteren Wissenschaftsmanns von jungen Männern durchhecheln und widerlegen lässt, welche unter Liebig's Leitung eben erst auf die Bahn der chemischen Forschung geführt wurden. Dieses hat den doppelten Vortheil, dass auf der einen Seite die Widerlegung durch den Anfänger für den älteren Gelehrten um so höhnender wird, und auf der anderen Seite, dass wenn es sich am Ende offenbaren sollte, dass die dienstwillige Lehrprobe keine so richtige Resultate gegeben habe, es nicht die Schuld des Meisters, sondern die des Anfängers ist. Diese Handlungsweise hat inzwischen gelegentlich die gewünschte Wirkung gehabt, und gewöhnlich ist es der Fall gewesen, dass die Menge der Wissenschaftsleute entweder aus blindem Vertrauen auf das von Liebig ausgegangene

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 129.

Edict, oder um sich nicht dem Missfallen der furchtbaren wissenschaftlichen Autorität auszusetzen, es sogleich für ganz zuverlässig angenommen hat.

Mulder hat den ihm hingeworfenen Handschuh aufgenommen und den Streit auf ein Feld gezogen, auf welchem sein Gegner ihn vielleicht nicht zu treffen erwartet hatte [1]). Mulder hat die Geschichte der Behandlung des Proteins von Liebig und seiner Schule in einer Art dargestellt, deren Richtigkeit von einem jeden, welcher seit 1838 den Fortschritten der Wissenschaft gefolgt ist, bezeugt wird, und durch die in seiner Schrift gegebenen Citate für jede Angabe kann die Uebereinstimmung mit der Wahrheit auch von denen geprüft werden, welche ihr nicht gefolgt sind. Die Darstellung zeigt diese Behandlung von einer moralisch dunklen Seite, allerdings schon früher im Stillen bemerkt, aber niemals öffentlich ausgesprochen, sie bezeichnet die rechte Quelle zu diesen Anfällen, verfasst in einem mit gewöhnlicher Gesittung nicht übereinstimmenden Tone, welcher seit ungefähr 20 Jahren von Giessen aus gegen so viele wissenschaftliche Zeitgenossen gerichtet worden ist, besonders gegen die, welche einiges Ansehen hatten und deren Schüler.

Bei der Behandlung der wissenschaftlichen Seite der Frage bemerkt Mulder zunächst, dass die Formeln, welche sowohl aus seinen als auch aus den

1) De vraag van Liebig, aan de zedeligkheit en de wetenschap getoetst, i Scheikundige Onderzockingen. III, 357. Diese Schrift ist, nicht ganz gut ins Deutsche übersetzt, nachher als eine besondere Broschüre in Frankfurt am Main herausgekommen, unter dem Titel: Liebig's Frage, sittlich und wissenschaftlich geprüft von G. J. Mulder. (Schmerbersche Buchhandlung, 1846.)

Analysen des Proteins von Andern berechnet worden sind, in so fern einen Fehler haben, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs dabei nach der älteren Zahl 76,437 genommen worden ist. Er gibt nun für das Protein folgende richtige Zusammensetzung an:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,15	40	55,084
Wasserstoff	7,05	60	6,863
Stickstoff	15,77	10	16,046
Sauerstoff	22,03	12	22,007.

Atomgewicht = 5455,0.

Mulder stellt darauf ausführlich dar, was stattfindet, wenn einer von diesen mit Schwefel verbundenen, stickstoffhaltigen Stoffen mit Kali behandelt wird. Der Schwefel darin ist in den meisten Fällen in der Form enthalten, dass wenn man den Körper bei + 40° bis + 80° mit einer verdünnten Lauge von Kali behandelt, KS^5 und $\dot{K}\dot{\bar{S}}$ gebildet werden. Setzt man dann z. B. Salzsäure hinzu, so entwickelt sich ein wenig Schwefelwasserstoff, während freier Schwefel niederfällt, und darauf wird die dithionige Säure in schweflige Säure und in niederfallenden Schwefel zersetzt. Die Fällung dieses Schwefels wird nicht bemerkt, indem er gleichzeitig mit dem Protein niederfällt; und prüft man dann dieses nach dem Auswaschen auf einen Schwefelgehalt, so wird er darin gefunden, aber nicht mehr in chemischer Verbindung, sondern als ein gleichzeitiger Niederschlag. Er kann daher durch Behandeln mit Terpenthinöl, Alkohol oder Aether ausgezogen werden.

Um diesen Uebelstand der gleichzeitigen Fällung des Schwefels zu vermeiden, so schreibt Mulder vor, die Kalilösung einige Tage lang bei + 60° bis + 80° in offener Luft stehen zu lassen, um den Schwefel

höher oxydirt und mit dem Kali verbunden zu erhalten, so dass er nicht mehr ausgefällt werden kann.

Laskowsky fand, dass der Schwefelgehalt sehr leicht weggenommen wird, wenn man das Albumin im Sieden mit kaustischer Kalilauge behandelt und die Lösung dann mit, auf nassem Wege aus Chlorsilber abgeschiedenem Silber oder mit Wismuthoxyd schüttelt. Darauf bekam er mit Essigsäure einen schwefelfreien Niederschlag, dessen Beschreibung, wie er sie giebt, ganz mit Mulders Protein übereinstimmt; aber er [1]) fügt ganz naiv hinzu, dass *es sich hier nur darum handele, zu beweisen, dass* Mulders *schwefelfreies Protein* nicht existire. Ausserdem fand er, dass die mit Essigsäure ausgefällte Flüssigkeit noch einen andern Körper enthält, welcher nach dem Verdunsten und Fällen mit Alkohol dem zuerst gefällten höchst ähnlich war. Hier waren also zwei Körper vorhanden, und dieses wurde für einen ferneren Beweis genommen, dass es nicht Protein war.

Mulder hat zu zeigen gesucht, dass in diesem Falle, welche Vorsicht man auch anwendet in Betreff der hinreichenden Verdünnung des Alkali's, 1 bis 2 Theile Kali auf 100 Theile Wasser, und der mässigen Temperatur von + 60° bis höchstens + 80°, es dennoch schwierig glückt, dass nicht ein Theil des von Schwefel und Phosphor befreiten Proteins eine Verwandlung erleidet, bei der sich Ammoniak entwickelt, so dass es also nicht seiner ganzen Quantität nach als Protein wieder erhalten wird. Aber es giebt noch einen Umstand, welcher hierauf einen Einfluss hat, und auf welchen Mulder, als von ihm erst jetzt

---

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 163.

bemerkt, in dieser Schrift nur anspielt, dass nämlich sowohl das Protein als auch die proteinhaltigen Körper die Eigenschaft besitzen, mit einer gewissen Quantität von der Säure, durch welche sie aus der Lösung ausgefällt werden, lösliche Verbindungen zu bilden, so dass, wenn die mit einem Ueberschuss von der Säure vermischte Lösung abgegossen und der Niederschlag mit wenig Wasser abgewaschen wird, dieser durch neues Wasser gelatinös wird und sich dann auflöst, sich aber durch von Neuem hinzugesetzte Säure wieder abscheidet. Diesen Umstand habe ich in meiner vorhin erwähnten Analyse des Bluts ausführlich für das Fibrin, den Farbstoff des Bluts (das eigentliche Globulin darin) und Albumin, sowohl in uncoagulirtem als auch in coagulirtem Zustande, abgehandelt. Aber ungeachtet er in allen Auflagen meines Lehrbuchs der Chemie angeführt worden ist, so hat er doch niemals Aufmerksamkeit erregt, und selbst Leopold Gmelin, welcher selten ein chemisches Factum übersieht, hat ihn nicht in der dritten Auflage seines Handbuchs angeführt. Was Laskowsky's zwei Körper anbetrifft, so scheint es ziemlich wahrscheinlich zu sein, dass der eine, welcher sich niederschlug, neutrales Protein war, und der andere, welcher sich erst durch einen Zusatz von Alkohol abschied und sich nachher wieder in Wasser löste, essigsaures Protein gewesen ist, aufgelöst in einem zugesetzten Ueberschuss von Essigsäure.

Mulder hat ferner gefunden, dass wenn man Albumin bei + 60° bis + 80° mit einer Kalilauge, welche nur $\frac{1}{400}$ Kalihydrat enthält, behandelt und digerirt, bis aller Schwefel oxydirt worden ist, Essigsäure dann einen Körper in weissen Flocken niederschlägt, welcher nach dem Waschen, Trocknen

und Ausziehen mit Aether eine weisse erdige Substanz darstellt, welche noch eine Spur Schwefel, ungefähr $\frac{1}{10}$ Procent, enthält, und welche nach Mulders Analyse aus $C^{40}H^{62}N^{10}O^{15}$ zusammengesetzt ist. Mulder glaubt, dass sie als das Hydrat von Protein, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{12} + \dot{H}$, angesehen werden könne. Natürlicherweise ist es hier nicht leicht zu entscheiden, ob sie ausser dem Protein 1 Atom Wasser, oder 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff als Grundstoffe enthält; das letztere dürfte vielleicht eben so wahrscheinlich sein wie das erstere, besonders da dieser Körper niemals aus Fibrin oder Casein erhalten wird, welche beide nur Protein geben, nach der Formel $C^{40}H^{60}N^{10}O^{12}$.

Das Protein ist nicht farblos, sondern bernsteingelb und selbst noch dunkler. Es setzt sich bei der Fällung nicht, wie der vorhergehende Körper, in Flocken ab, sondern in Gestalt einer fast klebenden Masse, welche an dem Glase und an dem Rührstabe haftet.

Die Verbindungsarten, nach welchen Protein nach der Abscheidung des Schwefels vorkommt, und welche Mulder hier aufnimmt, sind folgende:

1. Der so eben unter dem Namen Proteinhydrat angeführte Körper $C^{40}H^{62}N^{10}O^{15}$.

2. *Protoxyprotein*, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{13}$.

3. *Hydrat des Protoxyproteins*, $C^{40}H^{62}N^{10}O^{14}$, welches ein höheres Oxyd von Nr. 2 sein kann, wenn dieses nicht ein Hydrat ist.

4. *Bioxyprotein*, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{14}$, wird durch Oxydation von Albumin und von Fibrin gebildet, und wird aus Haaren, Horn und Fischbein erhalten. Es ist in Wasser auflöslich.

5. *Hydrat des vorhergehenden*.

6. *Trioxyprotein*, $C^{40}H^{60}N^{10}O^{15}$, wird aus chlorigsaurem Protein durch Ammoniak erhalten.

7. *Hydrat desselben*, wird aus Horn erhalten.

Die meisten von diesen Körpern sind in den vorhergehenden Jahresberichten angeführt worden.

Im Uebrigen führt Mulder Verschiedenes an, was das Casein, Fibrin und Albumin betrifft und eine genauere Untersuchung derselben veranlassen muss, wozu die Arbeiten bereits begonnen sind, und worüber ich hoffe in Zukunft berichten zu können.

Kemp[1]) hat sich ebenfalls über diese Frage geäussert, und er glaubt, dass Mulder dennoch in der Hauptsache Recht haben dürfte, wenn auch ein schwefelfreies Protein nicht existire, und dass letzteres der Fall sein soll, legt er dadurch dar, dass chlorigsaures Protein, welches vorzugsweise frei von Schwefel sein müsse, bei 2 Versuchen, in welchem es mit einem Gemenge von salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron verbrannt wurde, einen Gehalt von 1,56 bis 1,57 Procent Schwefel gab, oder doppelt so viel, als Mulders ältere Versuche mit Albumin, wenn dieses mit Königswasser oxydirt wurde.

Ein jeder sieht leicht ein, dass der Schwefel im Eiweiss durch das Chlor in Schwefelsäure verwandelt sein und diese schwefelsaures Protein gebildet haben muss, welches mit dem chlorigsauren Protein gemengt niedergefallen ist.

Bei der Analyse des Fibrins ist der Stickstoffgehalt darin etwas verschieden gefunden worden. Mulder fand ihn = 15,7 Procent. Dumas und Cahours fanden 1 Proc. mehr. Schlossberger[2]) Fibrin.

1) Chem. Gaz. Nr. 95, p. 369.

2) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 95.

hat daher das Fibrin analysirt und hat darin 15,51 Procent gefunden, wonach es also scheinen will, als wäre Mulders Zahl die richtigere.

Bestimmung des Schwefelgehalts in proteinartigen Körpern.

Redtenbacher's glückliche Idee, durch Brennen mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron den Schwefelgehalt im Taurin zu bestimmen (Jahresb. 1847, S. 847) hat die im Vorhergehenden angeführten strengen Prüfungen des Proteins, so wie auch anderer proteinartiger Körper auf einen Schwefelgehalt veranlasst, welche in dem Laboratorium zu Giessen [1]) ausgeführt worden sind.

Rüling führt die Prüfung auf Schwefel in folgender Art aus: 1 Theil von dem Körper, welcher auf Schwefel geprüft werden soll, wird in einer geräumigen Schale von Silber mit 12 Theilen Kalihydrat geschmolzen, worauf man ungefähr 6 Theile Salpeter hinzusetzt und mit dem Erhitzen fortfährt, bis die Masse farblos geworden ist. Dass das Kali und der Salpeter, welche dazu angewandt werden sollen, vorher auf die Abwesenheit von Schwefel und Schwefelsäure wohl geprüft sein müssen, versteht sich von selbst. Die gebrannte Masse wird in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Chlorbarium ausgefällt.

Der Umstand, dass hier Kali, anstatt Natron gewählt worden ist, ist nicht unwichtig, nachdem Mitscherlich dargelegt hat, dass man aus Flüssigkeiten, welche Salpetersäure und Natron enthalten, schwefelsauren Baryt mit einer Portion salpetersauren Natrons ausfällt, welches sich nur schwierig auswaschen lässt.

Die von ihm gefundenen Schwefelgehalte können auf folgende Weise zusammengestellt werden.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LVII, 301. 315. 317.

Fibrin aus Ochsenblut, gemengt aus arteriellem und venösem	1,319
Albumin aus Ochsenblut	1,386
Albumin aus arteriellem Pferdeblut	1,303
Albumin aus venösem Pferdeblut	1,285
Albumin aus Eiern	1,748
Casein aus Kuhmilch	1,016
Casein aus Kuhmilch, aufgelöst in concentrirter Lösung von $\dot{N}a\ddot{C}$	0,850
Globulin aus Lens crystallina eines Ochsens	1,227
Globulin, gemengt aus dem vom Ochsen, Kalb und Schwein	1,103
Lens crystallina eines Ochsen	1,121
Lens crystallina eines Kalbes	1,233
Pflanzenalbumin aus Erbsen	0,790
Pflanzenalbumin aus Kartoffeln	0,969
Pflanzenleim aus Weizen	1,134
Legumin aus Erbsen	0,505
Legumin aus Erbsen, nach dem Ausziehen mit Ammoniak	0,467
Legumin aus Bohnen	0,557
Legumin aus Bohnen nach dem Ausziehen mit Ammoniak	0,445.

Rüling hat auch durch Verbrennungsanalysen der so untersuchten Körper den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff darin bestimmt, und hat dabei Zahlen erhalten, welche nicht mit denen von Mulder und Rochleder übereinstimmen, aber wohl mit denen von Dumas und Cahours Analysen.

Betrachtet man inzwischen, ohne jede Art von Parteilichkeit, seine Resultate, so zeigen die Variationen in dem Kohlenstoffgehalt von einerlei Stoff ziemlich klar, dass die von ihm analysirten Körper mit nicht abgeschiedenen fremden Stoffen mehr oder

weniger gemengt gewesen sind, denn sonst würden die Analysen z. B. des Albumins nicht zwischen 50,8 und 53,4 Procent im Kohlenstoffgehalt haben variiren können.

Walter fand in dem Casein aus Kuhmilch 0,857 bis 0,996 Proc. Schwefel.

Verdeil fand auf ähnliche Weise Schwefel im

Fibrin aus Ochsenblut	1,587	1,600
Fibrin, aufgelöst in Salzsäure und gefällt mit $NH^4\overline{A}c$	1,441	1,599
Albumin aus Eiern	2,054	2,164
Casein aus Kuhmilch	0,814	0,872
Pflanzenleim aus Roggen	1,263	1,354
Knorpel	0,627	0,676

Der Knorpel wurde in Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Chlorbarium gefällt, worauf der dadurch gefundene Schwefelgehalt, welcher von einem schwefelsauren Salz herrührt, von dem abgezogen wurde, welcher bei der Verbrennungsprobe erhalten wurde.

Blutkörperchen.

Ueber die Blutkörperchen hat Dumas[1]) einige Versuche mitgetheilt. Er fand, dass wenn man frisches hinreichend gepeitschtes Blut durch Leinwand von dem Fibrin abfiltrirt, mit der 3 bis 4fachen Volummenge von einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron vermischt, dessen Wirkung, die Blutkörperchen auf dem Filterpapier zurückzuhalten, bekannt ist, und dann fortfährt, sie mit einer neuen Lösung von demselben Salze auszuwaschen, das Durchgehende anfängt sich immer mehr zu färben in dem Maasse, wie die Blutkörperchen in den venösen Zustand übergehen. Diess kann jedoch vermieden werden, wenn man während des Waschens einen so starken Luftstrom durch das Gemische auf dem Filtrum treibt, dass

die Blutkörperchen fortwährend arteriell bleiben und sich nicht an dem Filtrum befestigen können. Dann kann alles Serum ausgewaschen werden, ohne dass etwas von dem Farbstoff mitfolgt, und sie lassen sich dann auf einer flachen Schale ausgebreitet austrocknen. Dumas hat gefunden, dass phosphorsaures Natron, weinsaures Natron-Kali, citronensaures Natron, u. s. w. dasselbe Vermögen, wie schwefelsaures Natron, besitzen, und er schliesst daraus, dass auch noch viele andere Salze von organischen und unorganischen Säuren dieselbe Eigenschaft haben. Dagegen fand er, dass Chlornatrium und Chlorammonium, wenn man sie dazu anwendet, nicht dazu beitragen, die Körperchen mit dem Luftstrom im arteriellen Zustande zu erhalten, sondern der Farbstoff wird unaufhörlich beim Waschen mit der Salzlauge ausgezogen, und er stellt die Frage auf, welchen Zusammenhang dieses vielleicht mit der Erfahrung haben kann, dass nach einem zu starken und zu langen Genuss von gesalzenen Speisen Scorbut entsteht.

Dumas analysirte die eingetrockneten Blutkörperchen, nachdem sie vorher mit Alkohol und Aether behandelt worden waren, um sie in Wasser unlöslich zu machen, so dass das schwefelsaure Natron ausgewaschen werden konnte. Er fand dann folgende Zusammensetzung für die Blutkörperchen von

	einer Frau:	einem Hunde:		einem Hasen:
Kohlenstoff	55,1	55,1	55,4	54,1
Wasserstoff	7,1	7,2	7,1	7,1
Stickstoff	17,2	17,3	17,3	17,5
Sauerstoff	20,6	20,4	20,2	21,3

Diese Analysen stimmen unter einander und ausserdem auch mit der Zusammensetzung des Proteins

so überein, dass Dumas glaubt, die Blutkörperchen als zu den proteinartigen Körpern gehörend betrachtet.

Es bleibt dabei immer noch das Problem zu lösen, wie ein Chemiker, der durch vortreffliche Arbeiten unsere Kenntnisse von der Zusammensetzung des Bluts so sehr bereichert hat, einen Körper analysiren kann, welcher offenbar ein Gemenge ist von Globulin, einem proteinartigen Körper, und von Hämatin, einem nicht proteinartigen Körper, welcher über 65 Procent Kohlenstoff und ausserdem 6,6 Proc. metallischen Eisens enthält, welches fast 1,9 Proc. Sauerstoff vom Gewicht des Hämatins aufnimmt, wenn man dieses in Asche verwandelt, wodurch die Quantität des verbrannten Körpers um eben so viel vermindert wird, und wie er dennoch ein Resultat bekommt, welches so nahe mit der Zusammensetzung des reinen Proteins übereinstimmt.

Bei diesen Versuchen hatte Dumas den Satz aufgestellt, dass die Blutkörperchen mit einem eigenthümlichen Leben begabt seien, dabei ein fortdauerndes Athmen verrichten, und durch den Zutritt des Sauerstoffs am Leben erhalten werden und ihr Athmen vollziehen, weshalb kein Farbstoff von dem Salze aufgelöst werde, dass sie aber, wenn sie von der Luft abgeschlossen werden, ersticken und getödtet werden, worauf sich der Farbstoff in der Salzlösung auflöse. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 827, Versuche von Marchand an, welche zeigen, dass Sauerstoffgas das Blut zwar roth färbt, dass man aber dieses Gas beliebig lange Zeit durchströmen lassen kann, ohne dass sich dabei etwas Kohlensäure bildet. In Bezug auf die so eben angeführte Angabe von Dumas, im Geiste der gewöhnlichen Probabilitäts-Physiologie, müsste Kohlensäuregas entwickelt

werden. Marchand [1]) ist durch diese Angabe veranlasst worden, diesen Gegenstand einer neuen Prüfung zu unterwerfen, wobei er aber seine frühere Erfahrung bestätigt fand, nämlich dass Sauerstoffgas die Blutkörperchen roth färbt, ohne irgend Kohlensäure zu entwickeln, gleichwie Wasserstoffgas und Stickgas, wenn man damit das Sauerstoffgas austreibt, sie dunkel färbt und Kohlensäuregas noch dunkler, dass aber die rothe Farbe wiederkehrt, wenn man diese Gase durch Sauerstoffgas wieder austreibt. Hierin offenbart sich weder Leben, noch Ersticken und Tod. Die Gase scheinen nicht chemisch auf die Blutkörperchen einzuwirken, sondern das Farben-Phänomen nur auf einem mechanischen Einflusse zu beruhen, gleichwie die bekannte Farben-Veränderung durch Salze, welche jedoch nicht denselben Ton von Roth, wie Sauerstoffgas, hervorrufen. Glaubersalz, Kochsalz und Salmiak machen jedes Blut scharlachroth. Aber allmälig fängt der Farbstoff an sich aufzulösen, zuerst in der Kochsalzlösung, darauf in dem Salmiak und zuletzt in dem Glaubersalz. Die Lösung hat dann eine dunklere Farbe, welche noch dunkler wird, wenn man Kohlensäuregas hineinleitet.

Alle diese Versuche scheinen darzulegen, dass wenn auch die Luft zur Veränderung der Farbe des Bluts aus dem dunklen Roth in das Hochrothe einwirkt, diese Veränderung der Farbe doch nicht als die Ursache der Veränderung der Luft in den Lungen betrachtet werden kann.

Athmen der Frösche.

Marchand [2]) hat seine Untersuchungen über das Athmen der Frösche fortgesetzt (Jahresb. 1846, S. 881),

---

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII. 273.
2) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 1.

und hat dabei, mit einer Veränderung in der Vorrichtung, seine früher erhaltenen Resultate bestätigt.

Der chemische Process beim Athmen.

Unter dem Titel „Chemischer Process des Athmens" hat Liebig [1]) Betrachtungen über einen Theil der organischen Zusammensetzungen mitgetheilt, wobei er zu dem neuen Resultat gelangt: „dass die Wärmeentwickelung bei dem Respirations-Processe nicht auf der Oxydation des Kohlenstoffs in dem organischen Körper beruht, sondern auf der Verwandlung des Wasserstoffs in Wasser, und auf dem Eintritt von einem oder mehreren Aequivalenten Sauerstoff an die Stelle des Wasserstoffs." Dieses Document ist von besonderer Merkwürdigkeit.

Ich will es den Chemikern, welche so viel über die Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Blute der Thiere und die dadurch entstehende Wärme reden, anheimstellen, ob es nicht vielmehr mit unseren gewöhnlichen Erfahrungen übereinstimmend angesehen werden könnte, dass die durch die Nahrung aufgenommenen Stoffe beständige Verwandlungen erleiden, verschieden in jedem Organe, so dass jeder Körper, je nach den in dem Organ vorhandenen Einflüssen, in das verwandelt wird, was für den thierischen Haushalt erforderlich ist, wobei Kohlensäure und Wasser theils direct frei und theils durch den Einfluss des in den Flüssigkeiten vorhandenen Sauerstoffgases gebildet werden, ganz so wie es in tausenden von Fällen ausserhalb des Körpers geschieht? Aber wie geht es dann mit der Theorie von Brennmaterial und Wärme-Entwickelung, als wie wenn freier Kohlenstoff und freier Wasserstoff in Sauerstoffgas verbrannt werden? Wäre es dann für die

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 335.

Wissenschaft ein Nachtheil, wenn diese Theorie einige Jahre früher fiele, als es doch sonst jedenfalls geschehen *muss*?

Liebig [1]) hat in einem Briefe an die Academie der Wissenschaften zu Paris, welcher am 17ten Januar 1847 darin vorgetragen wurde, Folgendes angekündigt: **Ist Milchsäure in lebenden Thieren enthalten?**

„Man weiss schon seit längerer Zeit, dass Fleisch von frisch getödteten Thieren eine bemerkbar saure Reaction zeigt. Berzelius hat diese Reaction dem Vorhandensein von Milchsäure zugeschrieben, ohne dass jedoch dieses Factum bis jetzt durch analytische Resultate auf eine untadelhafte Weise bestätigt worden ist. Mehrere Chemiker haben die Milchsäure im Harn, Magensaft und in der Milch angenommen, aber sie stützen diesen Schluss *nur* auf Reactionen, welche keine Sicherheit gewähren. Selbst die Meinung, dass Milchsäure die Fällung von Kupferoxyd durch Kalkmilch verhindere, beruht auf einem Irrthum. Strecker hat kürzlich gezeigt, dass reines milchsaures Kupferoxyd vollkommen durch Kalkmilch zersetzt wird, so dass in der überstehenden Flüssigkeit kein Reagens eine Spur von Milchsäure entdeckt. Es ist wahr, dass reine milchsaure Kalkerde ein wenig Kupferoxyd auflöst, während ein schwacher Ueberschuss von Kalkwasser es abscheidet. Meine Versuche haben zum Zweck gehabt, die Unsicherheit über die organische nicht flüchtige Säure, welche in den thierischen Organen enthalten ist, hinwegzuräumen."

Liebig zeigt in der Fortsetzung, worauf wir wieder zurückkommen werden, an, dass er sie als Milchsäure erkannt habe. Nachdem er nun gesucht hat,

---

1) L'Institut, Nr. 683, p. 38.

seiner Vorgänger Arbeiten in Betreff dieser Säure in der thierischen Haushaltung selbst Pelouze's Reactionsprobe zu vernichten, so ist es Liebig, dem die Wissenschaft es zu danken hat, dass wir nun wissen, dass Milchsäure in dem lebenden thierischen Körper enthalten ist.

Ich habe zu vielen Antheil an der Frage über die Milchsäure im thierischen Körper, um nicht ein Interesse daran zu haben, dass die Geschichte von der Milchsäure in der thierischen Haushaltung wahrheitsgemäss dargestellt werde.

Schon 1807 analysirte ich Fleisch von frisch geschlachteten Thieren [1]) und fand in den daraus ausgezogenen Flüssigkeiten eine freie Säure. Welche diese war, musste durch Versuche erforscht werden. Das durch Erhitzen coagulirte und filtrirte Liquidum wurde bis zu einem dicken Extract verdunstet und dieses mit Alkohol ausgezogen. Diese Lösung wurde mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt, so lange sich noch schwefelsaures Salz abschied, welches abfiltrirt wurde. Die Lösung wurde mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd digerirt, bis sie bleihaltig geworden war, vom Chlorblei und schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und verdunstet. Sie war dann sehr sauer, aber gelb gefärbt. Ich vermuthete fremde Stoffe darin und löste sie daher in Wasser auf; die Lösung wurde mit Bleioxyd digerirt, welches damit zu einem lockeren basischen Salz aufquoll, welches ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die Lösung der Säure von Neuem verdunstet, gab keine Krystalle, sondern sie blieb ein saurer Syrup, welchen farblos

---

1) Föreläsningar i Djurkemien, II, 172.

zu erhalten mir nicht glückte. Ich brachte Salze damit hervor und fand, dass die mit Kalkerde und Talkerde eine körnig krystallisirte Masse bildeten. Um zu erkennen, welche Säure sie sei, verglich ich sie mit den bis dahin bekannten Säuren, und sie stimmte am meisten mit der von Scheele entdeckten Säure in sauer gewordener Milch überein, ich bereitete daher diese und fand sie damit vollkommen identisch, aber auch diese eben so wenig absolut rein darstellbar, wie die aus Fleisch. Ich erklärte sie daher für Milchsäure ganz so, wie dies nun Liebig 40 Jahre später thut. Es schien mir natürlich zu sein, von dieser Milchsäure anzunehmen, dass sie durch den Verbrauch der Bestandtheile des Fleisches entstanden und bestimmt sei, weggeführt und ausgeleert zu werden, dass sie also im Blute gefunden und daraus mit dem Harn weggeführt werden müsse. Bei der Analyse des Bluts, welche ich sogleich nachher vornahm, fand ich sie darin auch nach einem ähnlichen Verfahren, aber nur in geringer Quantität, und es war im Anfange nicht so leicht, sie richtig zu erkennen. Bei meinen nachher allmälig ausgeführten Analysen von frischer Milch, Harn, Thränen, Speichel, Galle u.s.w. fand ich sie ebenfalls in den alkalischen Flüssigkeiten, wiewohl nur in geringer Menge; in dem sauren Harn, in Milch und Schweiss dagegen in grösserer Quantität.

Man schien im Allgemeinen Vertrauen auf meine Angaben zu setzen, bis L. Gmelin 1826 in seiner und Tiedemann's vortrefflichen Arbeit über den Verdauungsprocess erklärte, dass diese Säure Essigsäure sei. Es dürfte nicht so schwierig sein, eine flüchtige Säure von einer nicht flüchtigen zu unterscheiden. Aber Gmelin glaubte, dass die Essig-

säure durch Verbindung mit einem thierischen Körper ihre Flüchtigkeit verloren habe. Dies gewann sogleich Gehör, und in den darauf herauskommenden Arbeiten wurde sie unbedingt als Essigsäure betrachtet.

Dadurch wurde meinerseits eine neue Reihe von Untersuchungen über die Milchsäure veranlasst, welche in meinem Lehrbuche der Chemie, IV, 577—585 (Dresden 1831) bekannt gemacht worden sind, worin ich zeigte, dass die Milchsäure unmöglich für Essigsäure gehalten werden könne, wofern man sie nicht so betrachten wollte, dass sie sich zu der Essigsäure verhalte, wie die Weinschwefelsäure zu der Schwefelsäure, in welchem Falle sie doch als eine eigenthümliche Säure betrachtet werden müsse. Ich wandte nun Weinsäure zur Ausfällung des Alkali's an, und aus der von anderen Säuren, ausser Milchsäure, durch kohlensaures Bleioxyd befreiten Lösung in Alkohol wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt. Nach der Abdunstung des Alkohols wurde die Lösung mit reiner Thierkohle behandelt und die Milchsäure darauf durch Digestion mit Zinnoxydulhydrat im Ueberschuss ausgefällt. Aus diesem Niederschlage wurde sie nach dem Auswaschen durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Wasser weit reiner, als vorher, erhalten. Ein Auszug aus dieser neuen Arbeit über die Milchsäure macht in der Reihe die erste Abhandlung im ersten Bande von Liebig's Annalen der Pharmacie für 1832 aus. Hierzu kam 1834 Mitscherlich's Entdeckung, dass milchsaures Zinkoxyd ein in Wasser schwer lösliches, leicht krystallisirendes Salz ist, durch welches die Milchsäure vollkommen rein bereitet werden kann.

Während dieser vieljährigen Verhandlungen über die Milchsäure hatte sich durch viele und schöne

Entdeckungen eine wissenschaftliche Berühmtheit ausgebildet, welche bald zeigte, dass sie im Ansehen hoch hinaus wollte. Es war Liebig. Er erklärte 1842 öffentlich [1]), dass er in seiner Person so viele Erfahrungen und so unzählige practische Resultate vereinige, „wie sie sich vielleicht nie in einem Individuum wieder vereinigen dürften," und dass er sich vorgesetzt habe, nach seinen Ansichten die chemischen Phänomene in der lebenden Natur der Welt auszulegen. Dies war jedoch ein zu frühzeitiger Versuch, die Wissenschaft hatte und hat jetzt noch nicht positive Kenntnisse genug, als dass dieses mit einiger Zuverlässigkeit glücken könnte. — Seit 1821 ist es meine Amtspflicht gewesen, über die Fortschritte aller Theile der Chemie alljährlich Bericht zu erstatten, und ich habe es dabei als eine Pflicht betrachtet, dieses nach Kräften mit besonnener Prüfung zu thun. Ich zeigte, dass Liebig bei diesem Versuche Probabilitäten, und häufig genug solche, welche nicht zu diesen gerechnet werden können, als zuverlässige und bewiesene Wahrheit gab. Ich kam also mit der chemischen Autorität in Opposition. Auf dem Punkt, auf welchen diese sich erhoben betrachtete, musste keine Vertheidigung erforderlich sein, wer einen Widerspruch wagte, wurde als strafwürdig angesehen, und die Strafe bestand in einer Durchhechelung seiner Arbeiten in anderen Richtungen, deren Resultate die Giessener Schule zu vernichten suchte, in der Absicht, dadurch das Ansehen des Verfassers herabzusetzen.

Aus diesem Beweggrunde trug Liebig seinen Schülern in dem Laboratorium zu Giessen auf, die Resultate von verschiedenen meiner Arbeiten zu widerlegen.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, 373.

Einer dieser Aufträge betraf meine Versuche über die Milchsäure als Bestandtheil der Flüssigkeiten lebender Thiere. Zu diesem Geschäft wurde Enderlin angewandt, welcher ausdrücklich erklärte, dass es auf Liebig's Aufforderung geschähe. Mit folgenden Worten erklärt er, was ihm durch seine Versuche [1]) darzulegen aufgetragen sei: „Es ist durchaus unmöglich das Vorhandensein der Milchsäure in dem Körper dieser Thiere (Phytivora) vorauszusetzen, *da sie bis jetzt noch nicht darin gefunden worden ist*, und die Nahrung keine Substanz enthält, woraus sie entstehen könne.“

Dass das Resultat seiner Versuche mit dem Auftrage übereinstimmen werde, war natürlich. Er bewies, dass sie nicht darin enthalten ist. Bis jetzt hatte sich der Meister, wenigstens scheinbar, damit verantworten können, dass die Behauptung, im Fall sie unrichtig befunden würde, ein Irrthum des Schülers sei. Aber er scheint bedacht zu haben, dass Enderlin's Mitwirkung nicht hinreichend entscheidend wäre, und er nahm daher die Sache selbst auf. Liebig [2]) erklärte, dass es durch Enderlin's Versuche entschieden wäre, dass Milchsäure in keiner thierischen Flüssigkeit vorkomme, was er noch weiter zu beweisen suchte durch Analysen sowohl von frischem als von gefaultem Harn, worin es ihm nicht glückte, sie zu finden. Er gab sich überall Mühe darzulegen, wie unbefriedigend meine Versuche gewesen wären, und äussert sich darüber so: „Wenn man die von Berzelius angestellten Versuche, aus denen er die Gegenwart der Milchsäure im Harn er-

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVI, 166.
2) Das. L, 163.

schlossen hat, näher betrachtet, so ergiebt sich in keinem derselben ein Beweis, dass sie einen Bestandtheil des frischen Harns ausmacht [1]).

In den beiden jetzt angeführten Arbeiten von Enderlin und Liebig war die Milchsäure nur ein ausgehängtes Schild. Alle Versuche hatten den Endzweck, sie nicht zu finden, und der Hauptzweck war darzulegen, dass ich unrichtige Angaben aufgestellt hätte. Wollte man sich nur an meiner Opposition rächen, oder hoffte man, dass ich durch diese Behandlung einer meiner Arbeiten zum Beifall gebracht werden würde, um so der Durchhechelung noch anderer von Seiten der Giessener Schule zu entgehen? Ich lasse dieses unentschieden.

Liebig erreichte seinen Zweck, für einige Jahre zu überzeugen, dass Milchsäure in dem lebenden

---

1) Eine Vergleichung dieser Angaben mit den Worten, womit Liebig der Chemical Society in London am 21. Dec. 1846 seine Entdeckung der Milchsäure im Fleisch angezeigt hat, ist nicht ohne Interesse. Die Worte sind:

„After overcoming more difficulties than I have ever experienced in any investigation, I have for the first time indisputably proved that free lactid and phosphoric acid exist in the whole organism, wherever muscle is found. How curious, that in the absence of all proofs on the part of the opponents of lactid acid, I schould now demonstrate to them its existence in the flesh of oxen, fowls etc." (The London, Edinb. and Dublin Phil. Mag. XXX, 412).

Im Deutschen: Nachdem ich die grössten Schwierigkeiten, welche mir je bei einer Untersuchung entgegen traten, überwunden, habe ich *zuerst* unwiderleglich bewiesen, dass Milchsäure in dem ganzen Organismus, wo nur eine Muskel ist, vorkommt. Wie sonderbar, dass, bei Abwesenheit aller Gründe für diejenigen, welche die Milchsäure bestreiten, ich diesen die Gegenwart dieser Säure im Fleisch des Ochsens, des Federviehs u. s. w. beweisen sollte.

Körper nicht enthalten sei, und wer hätte dann wohl glauben sollen, diese wissenschaftliche Farce werde damit endigen, dass Liebig selbst die Milchsäure in den Flüssigkeiten des Fleisches fand, worin ich sie 40 Jahre vor ihm gefunden hatte.

Pelouze hatte eine Reactionsprobe auf Milchsäure mit Kupferoxyd und Kalkhydrat angegeben, und Boussingault hatte diese Probe als Erkennungsmittel angewandt, dass eine von ihm im Harn gefundene Säure Milchsäure war. Aber um auch dieses, vor Liebigs Anerkennung des Vorhandenseins der Milchsäure, angegebene Kennzeichen hinwegzuräumen, liess Liebig einen seiner Schüler in dem Laboratorium zu Giessen, Schlieper, beweisen, dass sich Pelouze geirrt habe, und dass die Angabe unanwendbar sei [1]). Auch ich habe die von Pelouze

---

1) Möge es mir erlaubt sein, hier den Gebrauch in nähere Erwägung zu ziehen, dass ein öffentlicher Lehrer durch seine Schüler die Arbeiten älterer und erfahrener Chemiker widerlegen lässt, deren Ansehen er herabsetzen will oder deren Ansichten er missbilligt. Dies hat zu viele wichtige Seiten, um mit Stillschweigen übergangen zu werden. Wenn ich auch das Verhöhnende bei Seite setze, welches darin liegt, dass ein erfahrener und schon geachteter Chemiker durch einen ganz jungen Anfänger oder unter dem Namen eines solchen widerlegt wird, ein Umstand, welchen der ruhige Wissenschaftsmann recht wohl ertragen kann, weil die Zeit seiner Rechfertigung unbedingt früher oder später kommt, so muss doch die Stellung des Schülers beherzigt werden. Er traut seinem Lehrer Gutes zu, will gern nach seinem Willen verfahren, verfolgt seinen Plan bei der Arbeit, welcher leicht so zu machen ist, dass er niemals das Resultat erhält, von dem das Gegentheil bewiesen werden soll. In gutem Vertrauen widerlegt er triumphirend den Verfasser,

angegebene Reaction auf Milchsäure geprüft und gefunden, dass sie ihre völlige Richtigkeit hat. Aber ich habe auch gefunden, dass wenn man nicht zweckmässig dabei verfährt, das Resultat ganz verfehlt wird.

Nachdem sich Liebig von dem Vorhandensein der Milchsäure in dem lebenden thierischen Körper überzeugt hatte, hat er sich nicht wegen der Irrthümer, welche er und seine Schüler in Betreff des Vorhandenseins dieser Säure begangen hatten, zu entschuldigen versucht. Statt dessen thut er alles, was er kann, um die Arbeiten seiner Vorgänger zu unbedeutenden Reactionsproben und daraus abgeleiteten, unbewiesenen

---

welcher von seinem Lehrer dazu ausersehen worden ist, oder den wissenschaftlichen Satz, welcher nicht in die Theorien des Meisters passte. Wenn sich dann nachher, früher oder später zeigt, dass der Schüler irre geführt worden war, so ist der Meister nicht mehr verantwortlich für die Fehler des ersteren, und dieser allein muss die Folgen der Unbedachtsamkeit und des Irrthums tragen, wozu er von seinen Lehrer verleitet worden ist, und welche er häufig nicht so leicht wieder ausgleichen kann. Aber werfen wir auch einen Blick auf einen Lehrer, welcher auf diese Weise wegen seiner Pläne von Rache oder Ehrsucht Zöglinge aufopfert. Wäre er auch ein mehr als gewöhnlicher glücklicher *Wissenschaftsmann*, kann man ihn wohl als einen achtungswerthen *Menschen* betrachten? Aber noch mehr: Diese Verwendung des Zeugnisses des Schülers gegen Widersacher oder gegen den, dessen Ansehen er herabzusetzen wünscht, ist lockend, verführerisch und den Zeugen irreführend. Die ganze Welt weiss, wie das Gesetz gebietet, dass der betrachtet werden soll, welcher in einem juristischen Streit überführt wird, sich verlockter und verführter Zeugen bedient zu haben. Kann es wohl für weniger entehrend angesehen werden, überführt zu sein, sich eines ähnlichen Hülfsmittels in einer wissenschaftlichen Streitfrage bedient zu haben?

Vermuthungen herabzusetzen und dadurch die Entdeckung sich selbst zuzueignen. So etwas ist in den Annalen der Wissenschaft bis jetzt ohne Beispiel. Liebig hat auch in dieser Beziehung gesucht unübertroffen zu sein.

Ich habe in vorhergehenden Jahresberichten die Versuche von Liebig, welche die Resultate in Betreff der Milchsäure sollten vernichten, die ich durch vieljährige und häufig wiederholte Prüfung gewonnen hatte, angeführt, ohne darüber irgend Verdruss auszudrücken, welchen ich um so weniger kannte, als ich die feste Ueberzeugung habe, dass das, was recht ist, stets recht bleibt, wenn es auch eine Zeitlang glücken kann, ihm das Ansehen zu geben, dass es nicht so sei. Dass ich jetzt die Frage von einer ernsthafteren Seite auffasse, hat seinen Grund theils in den Umständen, welche sich bei ihrer Erörterung aus Liebig's Verfahrungsweise herausstellen, und theils darin, dass es, nachdem Mulder sich veranlasst gesehen hat, mit dem Friedenstöhrer in der Wissenschaft in Kampf zu treten, eine Feigheit verrathen würde, ihn allein diesen edlen Streit bestehen zu lassen, worin seine Waffen ein glühendes Gefühl für Recht und Wahrheit gewesen sind, Waffen, welche ernstlich von jedem Wissenschaftsmann geführt, und nicht eher niedergelegt werden müssen, als bis sie von denen respectirt werden, gegen welche sie geführt werden. Nach meiner Ueberzeugung ist es eine Pflicht auch für alle anderen Freunde der Wissenschaft durch vereinigtes Streben dieses moralische Unkraut mit der Wurzel auszurotten, welches das unverletzliche Bereich der Wissenschaft einzunehmen und zu beherrschen angefangen hat.

Rhodan im Speichel. Bekanntlich hat Treviranus gefunden, dass

wenn man Speichel bis zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Alkohol auszieht, eine Lösung erhalten wird, welche sich durch ein wenig Eisenchlorid roth färbt, woraus er den Schluss zog, dass der Speichel ein Rhodanür von Kalium oder Natrium enthalten müsse. Leopold Gmelin destillirte eingetrockneten Speichel mit verdünnter Schwefelsäure und vermischte das Destillat mit einem Gemische von Kupfervitriol und Eisenvitriol, wodurch Kupferrhodanür in Gestalt eines weissen Pulvers niedergeschlagen wurde, welches saures Eisenchlorid roth färbte. Inzwischen ist das Vorhandensein des Rhodans im Speichel bald angenommen bald bestritten worden. Pettenkofer [1]) hat daher neue Versuche angestellt, um darzulegen, dass das Röthen des Eisenoxydsalzes durch das aus dem Speichel in Alkohol Lösliche wirklich von Rhodan herrührt.

Die Körper, welche diese rothe Farbe hervorbringen, und welche im Speichel vermuthet werden können, sind, ausser Rhodan, Essigsäure und Ameisensäure. Mekonsäure besitzt dieselbe Eigenschaft, aber sie dürfte hier nicht vermuthet werden können. Pettenkofer fand, dass wenn man eine Eisenoxydlösung, welche durch essigsaures oder ameisensaures Eisenoxyd roth ist, mit Kochsalz versetzt und kocht, sich ein basisches Eisenoxydsalz niederschlägt und die Lösung farblos wird. Dieses findet nicht statt, wenn die Lösung durch Eisenrhodanid eine rothe Farbe hat, so wie auch nicht mit einer, durch mekonsaures Eisenoxyd roth gefärbten Lösung. Aber wird die Rhodanlösung schwach erwärmt, so schlägt Kaliumeisencyanid Berlinerblau daraus nieder, was nicht mit mekonsaurem Eisenoxyd geschieht.

---

1) Buchn. Repert. Z. R XLI, 289.

Hat man verdunsteten Speichel mit starkem Alkohol ausgezogen, so kann diese Lösung kein schwefelsaures Salz enthalten, sondern der darin vorhandene Schwefel muss dann einem aufgelösten Rhodanür angehören. Wird der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit ein Paar Tropfen Eisenchlorid vermischt und gekocht, so verändert sie sich nicht; setzt man Kochsalz hinzu und kocht, so erhält man einen geringen Niederschlag, ohne dass die Farbe der Lösung geschwächt wird, wie lange man auch das Kochen fortsetzt. Setzt man Kaliumeisencyanid hinzu, so schlägt sich Berlinerblau nieder. Diese Umstände, zusammengelegt mit dem Gmelin'schen Versuche, zeugen offenbar für das Vorhandensein von einem Rhodanür im Speichel. Pettenkofer giebt ausserdem folgende Methode an, um die Quantität des Rhodans darin zu bestimmen: das Alkoholextract von einem bestimmten Gewicht Speichel wird in Wasser aufgelöst, die Lösung mit chlorsaurem Kali versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Dann wird Salzsäure hinzugesetzt, wodurch sich Chlor entwickelt, das Rhodan zerstört und der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird, die man durch Chlorbarium ausfällen kann. 2 Atomgewichte schwefelsauren Baryts entsprechen 1 Atomgewicht Rhodan. Man darf die Salzsäure nicht kalt hinzusetzen und dann erhitzen, weil sich sonst leicht ein wenig Rhodanwasserstoffsäure entwickelt, ohne zersetzt zu werden. Pettenkofer hat jedoch seine Methode nicht angewandt, um die Quantität des Rhodans im Speichel zu bestimmen.

Die Galle. Versuche von Mulder.

Unter den Gegenständen, mit welchen Liebig der Welt zeigen wollte, wie er diejenigen zu behandeln weiss, welche seine Phantasiegebilde in der

Probabilitäts-Physiologie nicht mit Händeklatschen aufnehmen, befand sich auch meine Arbeit über die Zusammensetzung der Ochsengalle. Sie hatte mich mehrere Jahre lang beschäftigt und ich hatte sie mehrere Male aufgegeben, weil ich an der Möglichkeit verzweifelte, die Zusammensetzung zu erforschen, und wieder aufgenommen, um sie nach veränderten Gesichtspunkten zu bearbeiten, bis auf einmal ein Licht sich darin zu zeigen begann, was ich getreu verfolgte, und ich glaubte, dass es mir endlich geglückt sei. Liebig war sogleich fertig, in seiner reichen Einbildung eine andere Galle zu schaffen, welche er als höchst einfach zusammengesetzt beschrieb, hauptsächlich bestehend aus einer Lösung von einem Natronsalz mit einer organischen Säure, welche er Gallensäure nannte; dann hatte er Schüler zur Hand, welche bereitwillig durch Versuche in dem Laboratorium zu Giessen darlegten, wie ich mich geirrt habe, und wie richtig die Ansichten ihres Meisters seien, wie aus den Jahresb. 1845 S. 668, und 1846, S. 889, zu ersehen ist.

Die Arbeiten, welche darauf veröffentlicht worden sind, zeigen, dass man sich getreu an Liebig's Idee von der Galle als einem Salz gehalten, und meine Angaben für so unzuverlässig angesehen hat, dass man glaubte, die Namen, welche ich bestimmt charakterisirten Körpern gegeben habe, für ganz andere anwenden zu können, in der Vermuthung, dass was ich beschrieben habe, keinen Grund hätte. Liebig hatte also den Zweck seines Unternehmens erreicht.

In Betracht der grossen Schwierigkeiten, welche eine richtige Analyse von frischer Galle mit sich führt, hatte ich keine Hoffnung mehr, dass noch während meiner Lebzeit die Liebig'schen Bestrebun-

gen zur Herabsetzung meiner Arbeit entschleiert werden würden, und sah es mit Ruhe an als eine dem Urtheil der Zukunft anheimgestellte Sache. Diese Entschleierung hat jedoch gegen meine Vermuthung schon jetzt stattgefunden.

Mulder, welchem die organische und besonders die thierische Chemie eine grössere Anzahl von gründlichen Untersuchungen, als irgend einem anderen Chemiker, zu verdanken hat, unternahm in der Ungewissheit, welche die vielen verschiedenen Angaben über die Natur der Galle veranlassten, eine grössere Arbeit über die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit [1]). Seine Versuche stimmen ganz mit den Resultaten überein, welche ich aus meinen gezogen habe. Aber er ist noch viel weiter gegangen, als ich, indem er auch durch die Analyse die Verschiedenheit der gefundenen Stoffe bestätigte und zeigte, wie sie aus einander entstehen. Ich will hier einen Auszug aus seiner Arbeit mittheilen, welcher etwas ausführlicher werden muss, da sie einen bestrittenen Gegenstand betrifft.

In der Galle können nach ihm einige Körper als accessorische, andere als variirende und ein einziger als der Hauptbestandtheil derselben betrachtet werden.

Die *accessorischen* sind Chlorüre (in der Galle des Kabeljau's u. s. w. auch Jodüre), schwefelsaure, phosphorsaure und kohlensaure Salze von Alkalien, Cholesterin, Fett, theils Lipyloxydverbindungen von Margarinsäure, Talgsäure und Oelsäure, theils Seifenarten von denselben Säuren mit Alkali, ausserdem

---

1) Scheik. Onderz. IV, 1. Im Auszug übersetzt in Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 321.

zwei Farbstoffe, Biliverdin und Bilifulvin, Fleischextract und mehrere andere Körper in geringer Menge.

Die der *Quantität nach veränderlichen* können sehr verschieden sein. Sie werden ausgemacht von den harzähnlichen Säuren, Fellinsäure und Cholinsäure, verbunden mit Natron und Ammoniak zu löslichen Salzen, und von Taurin.

Der *Hauptbestandtheil* ist ein einziger, extractähnlicher Körper, Bilin, welcher süsslich bitter schmeckt, sich in Wasser und Alkohol löst, in Aether unlöslich ist, und welcher aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff besteht, der aber eine überraschende Neigung hat, Veränderungen zu erleiden, wobei die der Quantität nach veränderlichen Körper entstehen. Die Kenntniss dieses Körpers und seiner Eigenschaften umfasst die Kenntniss der Galle und bringt darin chemische und physiologische Klarheit. Bilin.

Das Bilin ist der Körper, welchen die Leber bildet und absondert, und welcher den grössten Theil von den in der Flüssigkeit der Galle aufgelösten Bestandtheilen ausmacht. Aber seine leichte Verwandlung ist der Grund, dass, wenn die Galle in der Gallenblase längere oder kürzere Zeit zurückgehalten worden ist, die Bildung der der Quantität nach veränderlichen Körper darin schon angefangen hat, so dass die Galle dann nicht mehr bloss Bilin enthält, sondern auch Verbindungen davon mit Fellinsäure und Cholinsäure und die anderen Verwandlungsproducte, welche gleichzeitig dabei entstehen, nämlich Ammoniak und Taurin, aber, so weit unsere Kenntniss bis jetzt reicht, keine andere. Die Verwandlung des Bilins schreitet in der Gallenblase und im Darmkanale eben so gut beständig fort, wie wenn die Galle ausserhalb des thierischen Körpers aufbewahrt

wird, und sie findet statt, ob die Galle mit der Luft in Berührung ist oder nicht, in der Kälte wie in der Wärme, aber innerhalb des Körpers hauptsächlich durch den Verdauungsprocess und ausserhalb des Körpers durch starkes Eintrocknen oder durch den Einfluss von Säuren. Die Zersetzungsproducte sind: Ammoniak, Taurin und entweder die beiden angeführten harzartigen Säuren oder vier andere, welche zu jenen in einem einfachen Zusammensetzungs-Verhältnisse stehen, indem sie daraus durch Aufnahme der Bestandtheile von Wasser entstehen. Diese vier Säuren sind Fellansäure, Cholansäure, Dyslysin und Cholsäure. Auch die Fellinsäure und Cholinsäure unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung nur durch einen ungleichen Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden.

Das gewöhnlichere Vorkommen der Verbindungen zwischen Bilin und Fellinsäure und Cholinsäure in frischer Galle war die Veranlassung, dass man sie alle nur für einen einzigen Körper hielt, welcher den Namen Cholinsäure (Gallensäure) bekam. Aber wenn diese so entstandene Verbindung von Fett und anderen fremden Einmengungen befreit worden ist, so kann sie in drei Körper zersetzt werden: Bilin, Fellinsäure und Cholinsäure. Diese sogenannte Gallensäure ist also aus drei verschiedenen Stoffen zusammengesetzt, welche sich jedoch durch ihre Abscheidung mit Säuren nicht trennen lassen. Diese so zusammengesetzte Säure wird aus dem reinen Bilin gebildet, wenn man dieses in der Wärme mit Salzsäure behandelt, wodurch ihre Natur eines Verwandlungsproducts deutlich in die Augen fällt. Eigentlich besteht sie aus zwei Verbindungen: Bilifellinsäure und

Bilicholinsäure, deren wechselseitiges Verhältniss darin sehr variiren kann.

Zersetzung der Galle durch Bleisalze.

Die Richtigkeit der angeführten Resultate kann auf folgende Weise dargelegt werden: Man nimmt aus einem frisch geschlachteten Thiere die Gallenblase und leert sie noch warm sogleich in Alkohol aus, worauf man den abgesetzten Schleim abfiltrirt. Die erhaltene klare Lösung der Galle in Alkohol wird mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol vermischt, wodurch ein Niederschlag gebildet wird, welcher aus schwefelsaurem, phosphorsaurem und kohlensaurem Bleioxyd, Chlorblei, talgsaurem, margarinsaurem und ölsaurem Bleioxyd, und aus Biliverdin-Bleioxyd besteht. Ein Zusatz von Wasser scheidet darauf noch ein wenig mehr von den Bleisalzen der fetten Säuren ab. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit mit Bleiessig im Ueberschuss und darauf mit vielem Wasser vermischt. Dadurch scheidet sich eine weiche, klebende Bleioxyd-Verbindung ab, welche aus bilifellinsaurem und bilicholinsaurem Bleioxyd besteht, und welche abfiltrirt wird. Die durchgegangene Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, filtrirt und verdunstet. Sie enthält Bilin und freie Essigsäure. Hat man sie abgedunstet, so bleibt das Bilin mit seinen Eigenschaften zurück, aber wird es dann wieder in Wasser gelöst und die Lösung mit Bleiessig vermischt, so erhält man von Neuem einen Niederschlag von bilifellinsaurem und bilicholinsaurem Bleioxyd, worin die Säuren sich während des Verdunstens und Eintrocknens aufs Neue gebildet haben. Wird dieser Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und wieder verdunstet, so schreitet die Verwandlung des Bilins fort, und man erhält nach dem Wieder-

auflösen durch Bleiessig einen ähnlich beschaffenen Niederschlag. Gleichzeitig werden dabei Ammoniak und Taurin gebildet. Das Ammoniak vereinigt sich mit der Essigsäure und verdunstet einem Theil nach beim Eintrocknen, aber das Taurin bleibt ungelöst zurück, wenn man die Masse in Alkohol auflöst. Die Lösung enthält viel essigsaures Natron, und sie ist häufig ziemlich dunkel gefärbt. Sie enthält Bilin, wenig Bilifellinsäure und Bilicholinsäure, und einen färbenden Körper, dessen Abscheidung nicht glückt und welcher wahrscheinlich von Bilifulvin herrührt.

Man kann jedoch das Bilin bei diesen Versuchen fast ganz rein erhalten, wenn man die erste Verdunstung auf einem flachen Gefässe in gelinder Wärme rasch vor sich gehen lässt, den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher das Taurin ungelöst zurücklässt, die Lösung in Alkohol mit einer etwas verdünnten Schwefelsäure vermischt, so lange dadurch noch schwefelsaures Salz niedergeschlagen wird, die Flüssigkeit filtrirt, den Ueberschuss an Schwefelsäure mit essigsaurem Bleioxyd ausfällt, das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, filtrirt und vorsichtig verdunstet.

Der pflasterähnliche Niederschlag, welcher sich in dem mit Bleizucker ausgefällten Gemisch der Galle mit Alkohol durch Bleiessig bildet, wird auf folgende Weise zersetzt: Man knetet ihn in Wasser, bis alle Mutterlauge ausgezogen worden ist, und behandelt ihn mit Alkohol, welcher kohlensaures und cholinsaures Bleioxyd ungelöst lässt. Wird die Alkohollösung verdunstet und der Rückstand darauf mit Wasser und Bleioxyd im Ueberschuss digerirt, so löst sich Bilin in dem Wasser auf, und wird dann diese Lösung durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt und

verdunstet, so bleibt Bilin zurück, welches in allen seinen Eigenschaften dem gleich ist, welches durch Bleiessig aus der Galle nicht niedergeschlagen wird. Sowohl dieses, wie das nach der im Vorhergehenden angegebenen Methode bereitete Bilin wird durch Einwirkung von warmer Salzsäure in Ammoniak, Taurin, Bilifellinsäure und Bilicholinsäure verwandelt, und durch fortgesetzte Einwirkung der Säure verwandeln sich die letzteren in Fellinsäure, Cholinsäure und in Dyslysin.

Die unlösliche Bleioxyd-Verbindung, aus welcher Wasser das Bilin ausgezogen hat, wird mit Alkohol behandelt, welcher den Ueberschuss an Bleioxyd zurückhält. Die Lösung in Alkohol wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, verdunstet und der Rückstand mit Barytwasser behandelt, worin sich ein grosser Theil auflöst, aber ein anderer Theil nicht. Das Ungelöste ist fellinsaurer Baryt mit einer geringen Portion cholinsauren Baryts. Das Aufgelöste ist bilifellinsaurer Baryt mit einem geringeren Gehalt an Bilin, als in dem pflasterähnlichen Salze. Dadurch ist also dargelegt, dass die Galle einen neutralen, mit Basen sich nicht vereinigenden Körper, das Bilin enthält, dessen entferntere Verwandlungsproducte Fellinsäure, Cholinsäure, Dyslysin, Taurin und Ammoniak sind, und dass diese letzteren Körper, welche stets auch in frischer Galle vorkommen, nicht aus einer anderen Quelle hergeleitet zu werden brauchen, als aus der freiwilligen Verwandlung des Bilins, welche von dem Augenblicke an, wo sich dieses gebildet hat, langsam fortschreitet.

Es ist nicht möglich, die procentische Zusammensetzung des Bilins zuverlässig auszumitteln, weil dieser Körper während der Versuche, um ihn in einer

dazu geeigneten Form zu erhalten, unaufhörlich seine Verwandlung fortsetzt, wobei die Bestandtheile des Wassers zur Bildung der neuen Producte beitragen. Aus demselben Grunde kann man auch nicht mit völliger Sicherheit die Zusammensetzung der Bilifellinsäure und der Bilicholinsäure ausmitteln, weil das Bilin selbst darin nicht gegen die fortschreitende Verwandlung geschützt ist. Aber da diese Säuren mit Bilin eine Verbindung nach zwei verschiedenen Verhältnissen bilden, wovon die mit Bilin in Minimum der Verwandlung besser widersteht, so kann man durch Analyse dieser einen approximativen Begriff von der Zusammensetzung des Bilins erhalten. Wenn dagegen die sogenannte Choleinsäure oder Gallensäure ein Gemisch von Fellinsäure, Cholinsäure und denselben Säuren im Maximum mit Bilin verbunden ist, so liegt es in der Natur der Sache, dass Analysen derselben sehr verschiedene Resultate geben müssen.

In frischer Galle wird, wenn man sie einige Wochen lang sich selbst überlässt, zuerst das Bilin zerstört in Ammoniak, Taurin, Fellinsäure und Cholinsäure, und darauf die beiden letzteren in Fellansäure und Cholansäure.

Lässt man die Galle völlig in Fäulniss übergehen so verschwinden auch diese wieder, und an ihrer Stelle entsteht eine krystallisirte Säure, die Cholsäure, welche dieselbe zu sein scheint, wie die, welche durch Kochen der Galle mit kaustischem Kali erhalten wird.

Nach den analytischen Resultaten zu urtheilen, welche von diesen Körpern erhalten werden, wobei jedoch die Atombestimmung für einige fehlt, kann man sie auf folgende Weise zusammengesetzt betrachten:

Dyslysin *Dyslysin*, das letzte Product von der Zersetzung

der Galle oder des Bilins durch Kochen mit Salzsäure, wobei davon nur Dyslysin, Ammoniak und Taurin übrig bleiben, ist ein in Alkohol unlöslicher, in Aether löslicher, pulverförmiger Körper, welcher mittelst Salzsäure bereitet wird, theils aus Galle, befreit von Farbstoff durch Kohle (1), theils aus Bilin.

	(1)	(2)		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	77,12	77,14	77,10	100	77,26
Wasserstoff	9,56	9,22	9,22	146	9,37
Sauerstoff	13,32	13,64	13,68	13	13,37

Die Bereitung des Dyslysins erfordert eine längere Behandlung mit Salzsäure, denn zwischen derselben und der Fellinsäure und Cholinsäure liegt ein Zwischenglied, welches in Alkohol löslich ist, sich daraus beim Erkalten niederschlägt, und welches etwas ungleich zusammengesetzt gefunden wurde, je nachdem es aus entfärbter Galle (1) oder aus Fellinsäure durch Kochen mit Salzsäure bereitet worden war (2):

	(1)	(2)	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,68	76,38	100	76,38
Wasserstoff	9,76	9,34	148	9,39
Sauerstoff	13,56	14,28	14	14,23

Das letztere enthält also die Bestandtheile von 1 Atom Wasser mehr als das erstere.

Es gibt ferner ein Dyslysin, welches nicht einmal von Aether aufgelöst wird, und dessen Zusammensetzung nicht recht sicher bestimmt worden ist, welches aber $C^{50}H^{72}O^{6}$ zu sein scheint. Das in Aether auflösliche entsteht dann aus 2 Atomen von diesem mit den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser, und das in Alkohol lösliche aus 2 Atomen davon mit den Bestandtheilen von 2 Atomen Wasser.

Das Atomgewicht der *Cholinsäure* [1]) war nicht Cholinsäure.

1) Mulder bezieht sich in seiner Abhandlung, wo seine

möglich mit Zuverlässigkeit zu bestimmen. Ein Barytsalz davon mit Ueberschuss an Säure enthielt nach Abzug der Baryterde eine Säure, welche bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	73,89	100	73,84
Wasserstoff	9,88	154	9,45
Sauerstoff	16,23	17	16,71

Man kann hiernach die Formel $\dot{B}a\,C^{50}H^{76}O^{8} + \dot{H}\,C^{50}H^{76}O^{8}$ aufstellen, so dass die Formel der wasserfreien Säure $C^{50}H^{76}O^{8}$ sein würde.

Fellinsäure. Die *Fellinsäure* kann etwas leichter in Betreff ihrer Zusammensetzung richtig bestimmt werden. Sie unterscheidet sich von der ersteren, welche ihr hartnäckig anhängt, durch ihre Eigenschaft, mit Baryterde und mit Bleioxyd in Alkohol lösliche Salze zu bilden, während die der Cholinsäure sich nicht darin auflösen.

Die Säure im sauren fellinsauren Baryt gab bei der Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	70,73	100	70,71
Wasserstoff	9,78	162	9,52
Sauerstoff	19,49	21	19,77

Von einem neutralen Barytsalze gab die Analyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	71,96	50	71,48
Wasserstoff	9,60	80	9,50
Sauerstoff	18,44	10	18,02

Dies gibt die Formeln $\dot{B}a\,C^{50}H^{80}O^{10} + \dot{H}\,C^{50}H^{80}O^{10}$ und $\dot{B}a\,C^{50}H^{80}O^{10}$, wonach die Formel

Beobachtungen nicht von den meinigen abweichen, auf die Beschreibungen, welche ich in der dritten Deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th. IX, Artikel Galle, gegeben habe.

der wasserfreien Säure = $C^{50}H^{80}O^{10}$ wird. Bei der Analyse der Bleisalze wurden weniger scharfe Résultate erhalten, die aber doch ziemlich nahe mit den oben angeführten Barytsalzen übereinstimmten.

Das *nicht getrennte Gemenge von diesen Säuren* macht Demarçays Choloidinsäure aus. Mulder fand die Zusammensetzung desselben in einen neutralen Choloidinsäure.

	Barytsalze,	Bleisalze.
Kohlenstoff	72,41	72,79
Wasserstoff	10,07	9,97
Sauerstoff	17,52	17,24.

und es wurden davon ausserdem noch mehrere andere Analysen mit so nahe übereinstimmenden Resultaten ausgeführt, dass es sich daraus zeigt, dass das Gemisch ziemlich constant erhalten wird, d. h. dass diese Säuren bei der Verwandlung der Galle in einerlei wechselseitiger Quantität erhalten werden. Demarçay fand bekanntlich darin 73,3 Proc. Kohlenstoff, 9,51 Proc. Wasserstoff und 17,19 Proc. Sauerstoff (berechnet nach C = 76,437) und Theyer und Schlosser (nach demselben Atomgewicht für den Kohlenstoff) 72,23 Kohlenstoff, 10,10 Wasserstoff und 17,67 Sauerstoff.

Die *Fellansäure*, welche ausser in anderen Eigenschaften sich von der Fellinsäure auch dadurch unterscheidet, dass ihr Barytsalz sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich ist, findet sich reichlich in lange aufbewahrter Bilis bubula spissata. In freier wasserhaltiger Form wurde sie zusammengesetzt gefunden aus: Fellansäure.

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	70,74	71,28	50	71,48
Wasserstoff	9,90	9,85	80	9,50
Sauerstoff	19,36	18,87	10	19,02

Nach der Untersuchung eines dreifach-sauren Silbersalzes und zweifach fellansaurer Baryterde, wovon ich die Zahlen anzuführen für überflüssig halte, ist diese Säure = $\dot{H} + C^{50}H^{78}O^{9}$. Das Silbersalz war $\dot{A}g\, C^{50}H^{78}O^{9} + 2\dot{H}\, C^{50}H^{78}O^{9}$, und das Barytsalz = $\dot{B}a\, C^{50}H^{78}O^{9} + \dot{H}\, C^{50}H^{78}O^{9}$.

Cholansäure. Die *Cholansäure* ist nicht analysirt worden. Aber Mulder glaubt, dass die Säure, welche erhalten wird, wenn man Fellansäure mit kaustischem Kali kocht, und welche der Cholinsäure auch darin ähnlich ist, dass sie mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz bildet, Cholansäure sein könne. Diese so hervorgebrachte Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	72,17	71,92
Wasserstoff	9,86	9,84
Sauerstoff	17,97	18,24.

Cholsäure. Die *Cholsäure* (es ist hier die Rede von der Säure, welche ich im Lehrbuche so genannt habe, welche nicht die eigentliche von Gmelin beschriebene Cholsäure ist, vergl. Jahresb. 1847, S. 842) ist krystallisirt und bildet mit mehreren Basen krystallisirende Salze. Mulder hat sie nicht analysirt, sondern sie nach einer Analyse von Gorup-Besanez berechnet zu:

	Gefunden	von G. B.	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	69,34	69,59	50	69,974
Wasserstoff	9,98	10,08	82	9,533
Sauerstoff	20,68	20,33	11	20,493.

wonach sie dann = $\dot{H} + C^{50}H^{80}O^{10}$ wäre.

Zusammensetzungsvergleichungen. Zwischen allen diesen Zusammensetzungen liegt eine gewisse Uebereinstimmung. Nimmt man das Dyslysin, welches so verändert worden ist, dass es sich nicht mehr in Aether auflöst, zum Grundtypus,

so findet man, dass die Zusammensetzung aller dieser Verbindungen dadurch entsteht, dass sich diesem Grundtypus die Bestandtheile einer gewissen Anzahl von Wasseratomen hinzufügt, auf folgende Weise:

Dyslysin, unlöslich in Aether	$C^{50}H^{72}O^{8}$	
— löslich in Aether	$2(C^{50}H^{72}O^{8})$	$+ (H^{2}O)$
— löslich in Alkohol	$C^{50}H^{72}O^{8}$	$+ (H^{2}O)$
Cholinsäure, ...	$C^{50}H^{72}O^{8}$	$+ 2(H^{2}O)$
Fellansäure, ...	$C^{50}H^{72}O^{8}$	$+ 3(H^{2}O)$
Fellinsäure, ...	$C^{50}H^{72}O^{8}$	$+ 4(H^{2}O)$
Cholsäure	$C^{50}H^{72}O^{8}$	$+ 5(H^{2}O)$?

Diese Körper können also durch Aufnahme oder Abgabe von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, worin sie Wasser bilden, in einander übergehen. So z. B. bildet Dyslysin, wenn man es in der Wärme mit Kalihydrat in Alkohol behandelt, Fellinsäure und Cholinsäure, die sich durch Kochen mit einer Säure wiederum in Dyslysin verwandeln. Der Grund dieser leichten Verwandlungen fällt also leicht in die Augen.

Man sieht ebenfalls leicht ein, wie alle diese Körper aus Bilin entstehen, indem sich dieses in Ammoniak, Taurin, Fellinsäure und Cholinsäure theilt, woraus nachher die übrigen Körper entstehen. Da man nun durch Redtenbacher's Untersuchungen weiss, dass das Taurin 2 Atome (25,6 Procent) Schwefel enthält, so ist es klar, dass dieser Schwefel auch ein Bestandtheil des Bilins, und dass dieses so zusammengesetzt sein muss, dass daraus nichts Anderes als Ammoniak, Taurin, Dyslysin und eine gewisse Anzahl von Wasseratomen entstehen muss.

Die Bilifellinsäure muss wegen des darin enthaltenen Bilins schwefelhaltig sein. Mulder versuchte ihre Zusammensetzung zu bestimmen, und Bilifellinsäure.

fand durch die Analyse der Salze von Blei und Baryt für die *Bilifellinsäure im Minimum des Bilingehalts* folgende Zusammensetzung:

	Barytsalz	Bleisalz	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	66,83	67,36	102	67,31
Wasserstoff	9,33	9,21	172	9,40
Stickstoff	3,00	2,85	4	3,08
Schwefel	1,59	1,67	1	1,76
Sauerstoff	19,25	18,91	21	18,45.

Das Atomgewicht wird nach der Rechnung = 5681, nach dem Gehalt an Bleioxyd in dem Bleisalze = 5753 und nach dem Gehalt an Baryt in dem Barytsalze = 5761. Die Formel würde demnach = $C^{102}H^{172}N^{4}S\,O^{21}$ sein.

Die *Bilifellinsäure im Maximum* gibt eine ganz andere Zusammensetzung. Ein Barytsalz, welches analysirt wurde, gab für die mit der Base verbundene Säure folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	58,72	79	59,36
Wasserstoff	8,76	146	9,11
Stickstoff	4,09	4	3,51
Schwefel	3,73	2	4,00
Sauerstoff	24,70	24	24,00

Die Formel wird also $C^{79}H^{146}N^{4}S^{2}O^{24}$. Aber es ist sehr schwierig, diese Verbindungen mit dem Bilingehalt im Maximum auf einem constanten Vereinigungspunkt zu erhalten, und man erhält so leicht intermediäre Verbindungen. Aus der doppelten Anzahl von Schwefelatomen in der letzteren Säure sieht es aus, als wäre darin der Gehalt an Bilin doppelt so gross, wie in der von der Fellinsäure und Cholinsäure. Wäre darin die relative Quantität dieser Säure bekannt, so würde die Quantität des Bilins

darin wahrscheinlicherweise berechnet werden können, aber es wird vielleicht noch lange Zeit darauf hingehen, ehe hierüber richtige Kenntniss zu erreichen sein wird.

Die Salze der Bilifellinsäure haben eine starke Vereinigungskraft zu Wasser und sie können bei + 100° nicht davon befreit werden. Erst bei + 130° erhält man sie einigermaassen sicher trocken. Bei den Analysen der bilifellinsauren Salze, welche in dem Laboratorium zu Giessen von Demarçay, Kemp, Theyer und Schlosser, und von Enderlin ausgeführt wurden, waren diese Salze bei + 100° getrocknet; sie enthielten daher alle Wasser und waren ausserdem nicht von Chlorüren, schwefelsauren und phosphorsauren Salzen befreit worden, so dass sie also keine zuverlässige Resultate geben konnten.

Selbst die krystallisirte Galle (Platner im Jahresb. 1847, S. 859) enthält diese Einmengungen und ausserdem Cholinsäure und Fellinsäure. Diese krystallisirte Galle erkannte Mulder als eine Modification von der Bilifellinsäure, aber sie ist ein durch den Aether bestimmtes Verwandlungsproduct. Aus recht frischer Galle erhält man sie nicht, oder wenn etwas daraus erhalten wird, so ist der grösste Theil doch unverändertes Bilin, welches erst mit der Zeit mehr davon gibt. Hat man dagegen eine ältere Galle, welche wenig freies Bilin mehr enthält, in Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Aether vermischt, so erhält man die krystallisirte Verbindung in einigen Stunden, und dann bildet sie sich in Menge. Die Lösung der frischen Galle in Alkohol gibt, wenn man sie einige Tage lang aufbewahrt hat, auf Zusatz von Aether die krystallisirte Verbindung. Diese krystal-

lisirte Verbindung enthält als Basen so wohl Ammoniumoxyd als auch Natron.

Physiologische Ansichten.

In Folge der grossen Neigung des Bilins zu Verwandlungen hat die Galle ihre eigentliche Wirksamkeit in der Oeconomie des lebenden Thiers. Bei vielen Thieren wird sie in das Duodenum entleert, und von diesem Augenblicke an verändert sie sich ununterbrochen, die Quantität des Bilins nimmt ab, Fellinsäure und Cholinsäure nehmen zu und vereinigen sich mit dem durch die Verwandlung entstandenen Ammoniak und mit dem Natrongehalt der Galle, in so weit dieser nicht von der Säure im Chymus aufgenommen wird. Dieses Natron in der Galle ist aller Wahrscheinlichkeit nach darin als kohlensaures enthalten, wenigstens kommt nach Mulder's Versuchen ein kohlensaures Salz in frischer Galle vor, denn in dem Niederschlage, welcher in Alkohol durch Bleizucker gebildet wird, ist auch kohlensaures Bleioxyd enthalten. An keiner Stelle im Darmkanale findet sich nachher die Galle in einerlei Zustande, je weiter nach unten, desto mehr Fellinsäure und Cholinsäure, Ammoniak und Taurin haben sich gebildet, und zuletzt findet sich keine Spur Bilin mehr. Von der Galle kommt also wahrscheinlich nichts wieder in die Blutmasse zurück, und wird etwas dahin wieder zurückgeführt, so geschieht dies nicht in Gestalt von Bilin. Für jeden Theil des Darmkanals ist der Reiz der Galle ein anderer und der verwandelnde Einfluss eines jeden Theils auf die Galle verschieden, und es ist wunderbar zu bemerken, wie so veränderte Wirkungen entstehen und so viele verschiedene Stoffe aus einem einzigen organischen Körper, dem Bilin, als Hauptbestandtheil der Galle, hervorgebracht werden.

Verdeil [1]) ist auf dieselbe Methode zur Hervorbringung der krystallisirten Galle gefallen, wie Mulder, die nämlich darin besteht, dass man eine Lösung von eingetrockneter Galle in der 20fachen Gewichtsmenge wasserfreien Alkohols, nachdem sie mit Thierkohle entfärbt worden ist, mit wasserfreien Aether vermischt, bis eine Trübung sich zu zeigen anfängt, das Gefäss verschliesst und sich selbst überlässt. Die Krystallisation fängt nach einiger Zeit an und die Galle setzt sich in feinen Nadeln ab, welche concentrische Gruppen bilden, aber gemengt mit Krystallen von Kochsalz. Diese können jedoch vermieden werden, wenn man die getrocknete Galle oder diese Krystalle in einem mit einem Kältegemisch umgebenen Gefässe in wasserfreiem Alkohol auflöst, wobei dann keine Spur von Kocksalz aufgenommen wird. Die Krystalle werden zwischen Löschpapier ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet. Sie sind zerfliesslich und backen in der Luft bald wieder zusammen. Aber nach dem Trocknen bei + 100° lassen sie sich leicht zu Pulver zerreiben. Krystallisirte Galle.

Verdeil hat sie analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	59,84	59,77	44	60,35
Wasserstoff	8,73	8,80	80	9,15
Stickstoff	4,11	4,33	2	3,24
Schwefel	3,78	3,89	1	3,66
Sauerstoff	16,45	16,32	9	16,46
Natron	7,09	6,89	1	7,17.

Wir lassen das berechnete Resultat auf sich beruhen, bemerken aber, dass wenn es mit Mulder's Ana-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 311.

lyse der Bilifellinsäure im Maximum verglichen wird, die procentischen Zahlen für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel ganz gleich sind, und Sauerstoff und Natron zusammen der Zahl entsprechen, welche Mulder für den Sauerstoff allein bekam. Es ist also klar, dass Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel nach denselben relativen Verhältnissen darin enthalten sind, wie in der Bilifellinsäure im Maximum des Bilingehalts. Die procentische Zusammensetzung der wasserfreien Säure in dem Salze berechnet Verdeil zu:

	Atome	Procente
Kohlenstoff	44	64,33
Wasserstoff	80	9,59
Stickstoff	2	4,53
Schwefel	1	4,11
Sauerstoff	9	17,14.

Die Lösung des Natronsalzes dieser Säure in Wasser gibt mit Bleiessig dieselbe pflasterähnliche Verbindung, wie die Galle, und durch Kochen mit Salzsäure das Gemenge von Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin.

Dieses stimmt ganz mit Mulder's Angabe überein, dass diese Säure eine Modification der Bilifellinsäure ist, und die Zahlen der berechneten Zusammensetzung für diese wasserfreie Säure nähern sich sehr denen, welche Mulder für die Bilifellinsäure im Minimum gefunden hat.

Wenn Verdeil zu den Versuchen frische Galle vorschreibt, so ist darunter vermuthlich, wie immer in dem Laboratorium zu Giessen, wo seine Versuche angestellt wurden, eine Galle zu verstehen, welche noch nicht angefangen hat verdorben zu riechen.

Es wäre sicher von grossem Interesse, zwischen

der also mit Aether krystallisirbar gemachten Galle und dem krystallisirenden Theil der Galle von Schlangen und Fischen eine Vergleichung anzustellen, da es wohl möglich sein kann, dass beide einerlei Körper sind.

Diese Versuche geben also einen ganz anderen Begriff von diesem Product, als welcher aus Platner's Versuchen hervorzugehen schien, dass nämlich die Säure darin dieselbe sei, die aus Galle erhalten wird, welche zu faulen angefangen hat, und welche wir unrichtig als Gmelins Cholsäure angesehen haben.

Eine Analyse des gewöhnlichen bilifellinsauren Natrons von Kemp[1]) stimmt auf eine merkwürdige Weise mit Verdeil's Analyse des krystallisirten überein. Kemp fand nämlich:

Kohlenstoff	59,90
Wasserstoff	8,90
Stickstoff	3,40
Schwefel	3,10
Sauerstoff	17,63
Natron	6,53
Kochsalz	0,54.

v. Gorup-Besanez[2]) hat Untersuchungen über die Verwandlungen der Galle angestellt, welche mit vieler Sorgfalt ausgeführt zu sein scheinen. Aber er ist dabei ganz und gar von der Ueberzeugung geleitet worden, dass die Ansichten von Liebig richtig seien, und dadurch ist ihm Vieles entgangen. Im Uebrigen enthalten die Resultate seiner Untersuchungen nichts,

Verwandlungen der Galle.

---

1) Chem. Gaz. Nr. 99, S. 472.

2) Untersuchungen über die Galle. Ein Beitrag zur Physiologie und Pathologie, von Dr. Freiherr v. Gorup-Besanez. Auszug in den Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 129.

was nicht schon vorher besser ausgemittelt worden wäre, mit Ausnahme des Products einer lange dauernden Zerstörung der Galle und der dabei entstehenden, krystallisirten Säure, welche zwar schon früher beobachtet, aber nicht so genau beschrieben und nicht analysirt worden war, wie er gethan hat.

Er liess Galle in einem Keller mehrere Monate lang faulen, filtrirte sie von Schimmel und organischen Gebilden ab, verdunstete sie bis zur Trockne und zog sie mit starkem Alkohol aus. In dem Ungelösten wurde Taurin gefunden. Die Alkohollösung wurde bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt, um ihn von Fett zu befreien, wobei sich aus dem abgegossenen Aether eine Portion von der krystallisirten Säure absetzte.

Das darin Unlösliche wurde in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Essigsäure vermischt, welche einen (vermuthlich durch einen Rückhalt von Alkohol und Aether) öläbnlichen, flüssigen Niederschlag gab, welcher, wenn die Lösung gelinde digerirt wurde, bald erstarrte und grobkörnig wurde. Nach dem Waschen war er schwerlöslich in kaltem Alkohol, aber er löste sich leicht in siedendem und schoss daraus beim Erkalten an, worauf er durch Umkrystallisiren gereinigt wurde, wobei die Mutterlauge bis auf den letzten Tropfen anschoss. Die beim Erkalten gebildeten Krystalle waren seideglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, und beim langsameren Anschiessen hatten sie ein tetraëdrisches Ansehen.

Nach v. Kobell's Messung gehören sie dem quadratischen System an, Pyramiden bildend, mit quadratischer Basis und Flächen von dem diagonalen Prisma, welche letztere sehr klein sind und Abstumpfungen an

den Randkanten bilden. Der Winkel an der Spitze der Pyramide ist 117° und der der Randkanten 93°30′.

Die Krystalle sind wasserklar und durchsichtig, aber sie werden in der Luft bald trübe und undurchsichtig. Sie lassen sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben, welches stark elektrisch wird, schmelzen erst über + 100°, schmecken bitter, hintennach süsslich, reagiren sauer, lösen sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und sehr wenig in Aether. Mit Alkalien geben sie lösliche Salze und sie treiben Kohlensäure aus. Sie enthalten Krystallwasser, welches in der Luft weggeht, aber nicht so vollständig, dass nicht noch zwischen + 100° und + 130° etwas wegginge. Mit Schwefelsäure und Zucker geben sie, gleichwie die Galle, eine prächtig violettrothe Farbe. Sie enthalten weder Stickstoff noch Schwefel. Das Resultat der Analyse ist schon oben bei Mulder's Angabe der Zusammensetzung der Cholsäure angeführt worden.

Er hat ferner Untersuchungen über die Verwandlung der Menschengalle angestellt, welche zu demselben Resultate führten, wie die der Ochsengalle.

In Betreff der Galle von Schweinen hat er Thenard's Erfahrung bestätigt, nämlich dass sie, so wie sie frisch aus der Blase ausgeleert wird, mit Essigsäure gleich Bilifellinsäure abscheidet, so dass die Galle bei diesem Thier sich schon in der Gallenblase in einer weiter fortgeschrittenen Verwandlung befindet, als bei anderen Thieren gewöhnlich ist. Schweinegalle.

v. Gorup-Besanez hat ferner den Schleim aus Menschengalle analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus: Gallenschleim.

Kohlenstoff	51,68
Wasserstoff	7,06
Stickstoff	13,22
Sauerstoff	28,04.

Bei dieser Analyse kann die Bemerkung gemacht werden, dass die Asche grösstentheils kohlensaure Kalkerde war, deren Gewicht bei der Berechnung der Analyse abgezogen wurde. Diese Kalkerde war in dem Schleim nicht kohlensauer, der Aschen-Abzug ist also eine unsichere Quantität, welche nicht corrigirt werden kann, weil es nicht wahrscheinlich ist, dass sich der ganze Kohlensäure-Gehalt beim Brennen zu Asche erhalten hat. Ausserdem wurden weder Schwefel noch Phosphor aufgesucht. Im Uebrigen zeigt die Analyse eine gewisse Uebereinstimmung mit Kemp's Analyse (Jahresb. 1844, S. 647), besonders wenn der Kohlenstoffgehalt dieser nach dem richtigen Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet wird. Wir werden weiter unten erfahren, dass der Schleim der Membranae mucosae, welcher durch bestimmt saure Contenta nicht feucht wird, überall im thierischen Körper gleich sein dürfte.

v. Gorup-Besanez[1]) hat ausserdem in den Concretionen der Galle auch Spuren von Kupfer gefunden. Gallensteine von Cholepyrrhin liessen beim Verbrennen eine Asche zurück, welche zu einer bläulichen Schlacke schmolz, woraus nach dem Auflösen in Salzsäure das Kupfer erhalten wurde, sowohl durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, als auch auf metallischem Eisen.

Pettenkofers Gallen-Probe.

Ich führte im Jahresberichte 1846, S. 893, eine von Pettenkofer entdeckte Methode an, um die

1) Buchn. Rep. XLII, 145.

Gegenwart von Galle zu entdecken, und etwas Weiteres darüber im Jahresberichte 1847, S. 844. Bei dieser Probe entsteht eine violettrothe Farbe, wenn man die Galle mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure vermischt. Kemp [1]) hat versucht, diesen färbenden Körper abzuscheiden und zu studiren. Er löste getrocknete Galle in wenig Alkohol auf, filtrirte und destillirte den Alkohol in einer Retorte wieder ab, bis die Galle extractförmig zurückblieb. Dieser Rückstand wurde mit ungefähr $\frac{1}{8}$ seines Volums Zuckersyrup vermischt, worin sich das Extract beim Erwärmen auflöste. Nach dem Erkalten wurde concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt, bis sich das Ganze in ein violett rothes Liquidum verwandelt hatte. Wurde dieses dann mit Wasser vermischt, so schied sich das Färbende in chocoladebraunen Flocken ab, welche abfiltrirt und ausgewaschen wurden. Sollte etwas unveränderte Bilifellinsäure mit gefolgt sein, so bleibt diese unaufgelöst, wenn man den färbenden Körper in Aether auflöst, woraus er dann durch Verdunsten erhalten wird. Der gefärbte Körper ist eine Säure, welche Kemp *sulfocholic acid* nennt, und welche mit Basen Salze bildet. Eine genauere Beschreibung und Analyse sind unverzüglich nachzuliefern versprochen worden. Kemp bemerkt, dass diese Verbindung nicht aus Schweinegalle hervorgebracht wird, was in der That eine weitere Verschiedenheit zwischen dieser und der Galle von anderen Thieren ausweisen würde.

Fettbildung mit Galle und Zucker.

Die im vorigen Jahresberichte, S. 836, nach Meckel angeführte Bildung von Fett, wenn man ein Gemenge von Galle und Zucker in Gährung versetzt,

---

1) Chem. Gaz. Nr. 91, S. 278.

ist von sehr vielen und auch von Meckel selbst geprüft worden, mit dem übereinstimmenden Resultat, dass die Angabe übereilt und ungegründet war. Die Veranlassung zu dem Irrthume lag darin, dass sich in Aether lösliche Verwandlungsproducte der Galle dem Fett eingemengt hatten, was von Meckel nicht sogleich entdeckt wurde.

Schlangen-Galle.

Schlieper[1]) erhielt die Galle von Boa annaconda von Liebig zur Untersuchung. Diese Galle wurde bis zur Trockne verdunstet und dann mit Aether behandelt, um Fett und Cholesterin auszuziehen. Darauf wurde sie mit Alkohol behandelt, die Lösung filtrirt, durch Digestion mit Thierkohle entfärbt, bis zur Trockne verdunstet, und dann 4 Stunden lang zwischen + 130° und 132° getrocknet. Sie gab dann beim Verbrennen 11,52 Procent farbloser, alkalisch reagirender Asche, welche keine Kohlensäure enthielt und hauptsächlich aus schwefelsaurem Natron bestand, verunreinigt mit ein wenig Kochsalz und basischem phosphorsauren Natron. Wurde die trockne Galle mit Salpeter und Kalihydrat verbrannt, so wurde auf die gewöhnliche Weise durch Chlorbarium eine Quantität von schwefelsauren Baryt erhalten, welche 6,00,6,31 und 6,38 Procent Schwefel entsprach.

Die Verbrennungs-Analyse gab:

Kohlenstoff	58,17
Wasserstoff	8,46
Stickstoff	3,41
Schwefel	6,31
Sauerstoff	12,13
Asche	11,52.

Hier sind wiederum Kohlenstoff, Wasserstoff und

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 109.

Stickstoff ungefähr in demselben Verhältniss, wie in Mulder's Bilifellinsäure im Maximum. Es ist aller Grund zu vermuthen, dass die Analyse mit aller Sorgfalt gemacht und dass die angeführten Resultate so richtig seien, als sie erhalten werden können. Aber die Aufstellung hält keine Prüfung aus. Die Asche, 11,52 Procent, besteht hauptsächlich aus schwefelsaurem Natron, dessen Säure natürlicherweise aus dem Schwefel des Bilins während der Verbrennung zu Asche gebildet worden ist. War der Gehalt an $\dot{Na}\dddot{S}$ z. B. 10 Procent, so sind hierin 2$\frac{1}{8}$ Procent Schwefel enthalten, welche das andere Mal in dem Schwefel einbegriffen sind, den man beim Verbrennen mit Salpeter erhält, und eben soviel fehlt bei der Berechnung des Gewichts von dem was verbrannt worden ist.

Redtenbacher[1]) hat gefunden, dass wenn man Taurin in Kalihydrat auflöst und die Lösung verdunstet, bis sie anfängt dick zu werden, aber nicht weiter, reines Ammoniak sich zu entwickeln beginnt. Unterbricht man dann das Erwärmen, wenn kein Ammoniak mehr weggeht, so erhält man die übrigen Bestandtheile des Taurins in Gestalt von zwei Säuren, die sich mit dem Kali verbunden haben, und welche schweflige Säure und Essigsäure sind. Beim Sättigen des Kali's mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuss entwickelt sich schweflige Säure ohne Abscheidung von Schwefel, und wird darauf der Rückstand destillirt, so geht Essigsäure über, verunreinigt durch ein wenig schweflige Säure, welche leicht abgeschieden werden kann. Die Essigsäure ist im Uebrigen ganz rein. Taurin.

1) Privatim mitgetheilt.

Die Zusammensetzung des Taurins, $C^4H^{14}N^2S^2O^6$, kann abgeleitet werden aus:

1 Atom Aldehyd	= 4C	+ 8H			+ 2O
1 Aequivalent Ammoniak	=	6H	+ 2N		
2 Atome schwefliger Säure	=			2S	+ 4O
	= 4C	+ 14H	+ 2N	+ 2S	+ 6O

Daraus erklärt sich leicht diese Verwandlung. Der Aldehyd wird auf Kosten der Luft in Essigsäure verwandelt, die schweflige Säure vereinigt sich mit dem Kali und das Ammoniak geht gasförmig weg. Redtenbacher versuchte daher das Verhalten einer Lösung von Aldehydammoniak in Alkohol, wenn man schwefligsaures Gas hineinleitet. In kurzer Zeit fing ein krystallisirter Körper an sich abzuscheiden, welcher sich in so fern dem Taurin ähnlich zeigte, dass er nicht flüchtig war, dass er Ammoniak, schweflige Säure und die Bestandtheile des Aldehyds enthielt, und beim Glühen mit ähnlichen Phänomenen zerstört wurde, wie Taurin. Aber seine übrigen Eigenschaften waren denen des Taurins nicht ähnlich. und er war nicht Taurin, aber seine Natur hat noch nicht weiter untersucht werden können.

Cholesterinsäure. Schlieper[1]) hat die Cholsäure, welche nach Demarçay's Methode durch Kochen der von Fett und Farbstoff befreiten Galle mit Kalihydrat bereitet wird, der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen und hat gefunden, dass sie schwierig, aber durch lange fortgesetzte Einwirkung von siedender Salpetersäure doch vollständig in Cholesterinsäure verwandelt wird (Jahresb. 1877, S. 855). Die Säure wurde der Sicherheit wegen in Verbindung mit Silberoxyd analysirt, wobei sie vollkommen die Zusammensetzung der

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVIII, 375.

Cholesterinsäure zeigte. Dagegen fand Schlieper nicht, dass sich die übrigen Körper aus der Cholsäure bilden, welche ausser der Cholesterinsäure aus Fellinsäure und Cholinsäure gebildet werden.

Schwendler und Meissner [1]) haben unter Wöhler's Leitung das Cholesterin einer Untersuchung unterworfen. Wird es in Aether aufgelöst und die Lösung mit ihrer halben Volummenge Alkohols vermischt der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schiesst es daraus wasserhaltig an in grossen, wohl ausgebildeten, rhomboedrisch tafelförmigen Krystallen, welche dem klinorhombischen System angehören, und welche den Glanz und den Bruch von krystallisirtem Gyps haben. Es ist luftbeständig, verliert aber Wasser beim Erwärmen, wird undurchsichtig und bei + 100° wasserfrei. Es enthält 2,90 Procent Wasser. Cholesterin.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	84,2	84	84,034
Wasserstoff	12,0	144	11,967
Sauerstoff	3,8	3	3,996.

Das wasserhaltige Cholesterin ist $C^{84}H^{144}O^{3} + 2\dot{H}$. Will man es einfacher nehmen, so fällt es zu $3C^{28}H^{48}O + 2\dot{H}$ aus. Ein anderer Maassstab für das Atomgewicht, als die Verbindung mit Wasser, war nicht aufzufinden.

Chlor und Brom wechseln mit Heftigkeit Wasserstoff darin aus, wodurch sich die Masse leicht so erhitzt, dass sie durch die Wärme anfängt zersetzt zu werden. Setzt man dagegen feines Pulver von geschmolzenem Cholesterin in einer verschlossenen Flasche der Einwirkung eines Gemenges von Luft

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LIX, 107.

und Chlorgas oder Bromgas aus, wobei diese Salzbilder, wenn sie gegen Wasserstoffsäuren vertauscht worden sind, durch ein neues ähnliches Gemenge erneuert werden, und zwar so oft wiederholt, bis das letzte Mal das Gas des Salzbilders unverändert bleibt, so erhält man ein Chlor- oder Brom-Cholesterin, welches ein lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver bildet, das zwischen den Fingern erweicht und anklebt, bei + 60° zu einem öligen Liquidum schmilzt und amorph erstarrt. Wenige Grade über + 60° fängt es an zersetzt zu werden, wobei es sich unter Entwickelung von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in eine braune, poröse harzähnliche Masse verwandelt. Es stösst Wasser von sich ab und löst sich nicht darin auf. Kalter Alkohol von 78 Procent löst es ebenfalls nicht auf. Erhitzt man es damit, so schmilzt es, ehe der Alkohol ins Sieden gekommen ist, und bekommt die Consistenz und das Ansehen von Eigelb. Die Farbe wird beim Kochen dunkler. Von kaltem wasserfreiem Alkohol wird es etwas aufgelöst; Aether löst es leicht auf, und ein Gemenge von Alkohol und Aether mehr als Alkohol. Aus diesen Lösungen wird es beim freiwilligen Verdunsten als Pulver oder in amorphen Körnern wieder erhalten. Kali in Alkohol wirkt kalt nicht darauf, in der Wärme wird es dadurch braun und harzähnlich. Nach einiger Zeit der Aufbewahrung in einer verschlossenen Flasche findet man in dieser entwickelte Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Der Salzbilder darin ist gegen 12 Aequival. Wasserstoff ausgewechselt, welche durch jenen ersetzt werden. Die Formel dafür nach der Analyse ist $C^{84}H^{120}Cl^{24}O^{3}$; aber sie halten es für wahrscheinlich, dass Zwischenglieder existiren, worin nur 3 und 6 Aequivalente Wasserstoff ausge-

wechselt worden sind, wiewohl diese nicht ungemengt erhalten werden konnten.

Das Cholesterin gibt bei der trocknen Destillation ein dickflüssiges, ölähnliches Product und lässt Kohle zurück. Das Destillat ist neutral und löst sich nicht in Kalihydrat. Bei der Rectification mit Wasser gibt es ein angenehm nach Geranium riechendes flüchtiges Oel.

Harn und Bestandtheile desselben.

J. Scherer [1]) hat eine neue Methode angewandt den Harn zu analysiren. Er versuchte zuerst, ihn nach der von mir angewandten Methode zu analysiren, aber er kam dabei zu dem Resultat, dass sich schon durch blosse Verdunstung die Bestandtheile des Harns so verändern, dass sie sich nicht der Mühe lohnte. Von Lehmann's meisterhafter Untersuchungsmethode (Jahresb. 1844, S. 629) scheint hier nicht die Frage gewesen zu sein.

Scherer begann seine Analyse auf eine Weise, welche für den Leser äusserst versprechend aussieht, aber in der er sich nachher leider betrogen sieht. Er vermischt den Harn mit salpetersaurem Baryt, wodurch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Harnsäure und Blasenschleim niedergeschlagen werden, und wobei es häufig stattfand, dass der Niederschlag in dem Harn gesunder Menschen blaugrün oder grün wurde, von Biliverdin, welches der Harn enthielt, und welches von Alkohol und Salzsäure mit grüner Farbe aufgelöst wurde, worauf es beim Verdunsten der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Wasser zurückblieb, so dass es an seinen bekannten Reactionen erkannt werden konnte. Ich führe dies als eine interessante Methode an, um diesen Körper aus dem

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 280.

Harn, worin man ihn vermuthet, abzuscheiden. Aber gewiss muss nicht salpetersaurer, sondern essigsaurer Baryt als Fällungsmittel angewandt werden.

Darauf wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, und die abgelaufene Flüssigkeit mit Bleiessig niedergeschlagen und auch dieser Niederschlag abfiltrirt. In der Lösung, welche nun farblos war, fand sich, ausser Salzen von Salpetersäure und Essigsäure, Harnstoff, aber natürlicherweise nach der Behandlung mit Bleiessig keine Milchsäure, welche er nicht in dem Harn fand, und welche auch kein Schüler aus dem Laboratorium zu Giessen darin zu finden gewagt haben würde.

Nun entstand die grosse Schwierigkeit, den organischen Körper aus den Niederschlägen mit Bleizucker und mit Bleiessig abzuscheiden, und diese zu lösen glückte ihm nicht. Er fand sogleich, dass mit dem Niederschlage von Bleizucker durchaus kein Resultat erhalten werden konnte, weder durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, noch durch kohlensaures Alkali. In dem ersteren Falle bekam er freie Salzsäure in der Flüssigkeit, welche den organischen Körper veränderte, und in dem letzteren Falle setzte er mehr, als erforderlich war, hinzu, und der Ueberschuss disponirte das Aufgelöste sich auf Kosten der Luft zu oxydiren.

Der Niederschlag durch Bleiessig wurde warm durch Salzsäure in Alkohol zersetzt, wobei Chlorblei unaufgelöst blieb und eine gefärbte Lösung in dem Alkohol erhalten wurde, woraus er nicht den Ueberschuss an Salzsäure durch kohlensaures Bleioxyd wegnahm, sondern welche er verdunstete, bis er einen schwarzen schmierigen Rückstand erhalten hatte, wel-

cher pulverförmig wurde, als er mit Wasser die Salzsäure auswusch, und an dem er dann eine überraschende Aehnlichkeit mit Humin erkannte. Was er erhielt, wurde durch Verbrennung analysirt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Analysen gut gemacht sind, indem Scherer's Geschicklichkeit in dieser Beziehung unbestritten ist. Aber man muss wissen, was man analysirt, wenn die Analyse einigen Werth haben soll, und es ist mir unbegreiflich, wie man so zwecklos Zeit und Mühe verthun kann. Er hielt die Bestandtheile des Harns für so leicht zerstörbar, dass sie keine Verdunstung aus Wasser vertrügen, aber er verdunstete sie doch mit freier Salzsäure und hielt das, was er bekam, für werth analysirt zu werden.

Er glaubte, dass die Bleiniederschläge einerlei Körper enthielten und er nennt diesen den *Farbstoff des Harns*. Er scheint nicht im Geringsten daran gedacht zu haben, dass der Harn schon früher analysirt worden ist, und dass darin verschiedene Stoffe gefunden wurden, welche ausgezogen werden: 1) durch Aether, 2) durch wasserfreien Alkohol, 3) durch Alkohol von 0,833 specif. Gewicht, und 4) nach diesem durch Wasser, und dass ein jedes dieser Lösungsmittel nicht einen, sondern mehrere Körper auszieht, und dass man a priori voraussagen kann, wie es sich so verhalten muss, da der Harn von dem Körper alle während der Lebensprocesse gebildeten Verwandlungsproducte wegführt, welche für den thierischen Körper nicht mehr anwendbar sind.

Wer die Körper ausmitteln will, welche im Harn enthalten sind, und welche die Gemenge bilden, welche wir Aetherextract, Alkoholextract und Wasserextract nennen, muss dabei auf ganz andere Weise zu Werke gehen.

Bestimmung des Ammoniaks im Harn.

De Vry [1]) hat folgende Methode angegeben, um die Quantität von Ammoniak im Harn zu bestimmen. Man vermischt den frisch gelassenen Harn mit zweifach-kohlensaurem Natron im Ueberschuss, wodurch Erdsalze niederfallen, filtrirt und setzt schwefelsaure Talkerde hinzu, wodurch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niedergeschlagen wird, aus welcher der Gehalt an Ammoniak berechnet werden kann. Die Methode ist sinnreich, aber sie hat zwei Unvollkommenheiten. Die erste besteht darin, dass der Harn eine nicht so unbedeutende Quantität Talkerde enthält, welche sich schon bei der ersten Fällung als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde niederschlägt. Diesem Uebelstande kann jedoch dadurch abgeholfen werden, dass man diesen Niederschlag sammelt und daraus das Ammoniak durch trockne Destillation austreibt und in Salzsäure auffängt. Die zweite besteht darin, dass es nicht entschieden ist, dass die phosphorsauren Salze im Harn hinreichen, um mit dem Ammoniak darin die Talkerde-Verbindung zu bilden. Diesem kann dadurch abgeholfen werden, dass man nachher prüft, ob phosphorsaures Natron noch einen Niederschlag hervorbringt.

Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 858, der Methode von Ragsky und Heintz, um die Quantität von Harnstoff im Harn zu bestimmen, welche sich auf die Verwandlung des Harnstoffs in Ammoniak beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und die Bestimmung des Ammoniaks gründet.

Scherer suchte in der vorhin angeführten Abhandlung die Unzuverlässigkeit dieser Methode zu zeigen, weil der organische Körper, welchen Bleies-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 383.

sig aus Harn niederschlägt, mit Schwefelsäure Ammoniak hervorbringt. Heintz [1]) hat diese Angabe geprüft und sie richtig gefunden, aber der Belang dieses Fehlers, welcher dadurch bewirkt wird, ist so gering, dass er in die Grenzen der Beobachtungsfehler fällt, wenn man die Sicherheit dieser Methode mit der vergleicht, welche auf anderen Wegen erreicht werden kann. Dagegen fand er, dass wenn der Harn Albumin, Blut oder Casein enthält, diese einen bemerkenswerthen Fehler in der Bestimmung veranlassen, aber diese Körper können in der Wärme mit Quecksilberchlorid ausgefällt und abfiltrirt werden, worauf man den Ueberschuss an Quecksilberchlorid ausfällt und dann die Bestimmung macht.

Farbstoff im Harn.

Heller [2]) hat mehrere Farbstoffe im Harn beschrieben, welche er *Uroxanthin*, *Uroglaucin*, *Urorhodin* und *Uroerythrin* nennt. Die Angaben darüber sind noch so unbestimmt und so wenig befriedigend, dass ich auf die Abhandlung verweisen muss.

Kreatin im Harn.

Heintz [3]) hat seine Untersuchungen über den eigenthümlichen Körper fortgesetzt, welchen sowohl er als auch Pettenkofer im Harn gefunden haben (Jahresb. 1846, S. 898). Er fand, dass er keine Säure ist, sondern ein völlig neutraler krystallisirender Körper, welcher die Eigenschaft besitzt, mit Chlorzink eine krystallisirende Verbindung zu bilden, und dass er derselbe Körper ist, welchen Chevreul im Ochsenfleisch entdeckt und Kreatin genannt hat (Jahresb. 1834, S. 382, und 1837, S. 384). Er hat darüber eine ausführliche Arbeit ausgeführt, deren Einzelhei-

---

1) Poggend. Ann. LXVIII, 293.
2) Pharm. Centralb. 1846. S. 597.
3) Privatim mitgetheilt.

ten ich in Zukunft mittheilen zu können hoffe. Heintz betrachtet das Kreatin als ein Product des Verbrauchs der Muskeln im thierischen Körper, selbst in dem des Menschen, welches, als für denselben nicht mehr anwendbar, mit dem Harn ausgeleert wird.

Xanthic Oxide. Einbrodt [1]) bemerkt, dass in Wöhler's und Liebigs Analyse des Xanthic Oxide ein wesentlicher Fehler in den Zahlen vorkomme, und dass wenn man nach den darin angegebenen Zahlen [2]) die procentische Zusammensetzung berechnete, das Xanthin doppelt so viel Kohlenstoff enthalten müsste, als sie angegeben haben, wofern sie nicht für die Verbrennungs-Analyse doppelt so viel Xanthic Oxide angewandt hätten, als angegeben worden ist, und dass sich ausserdem ein geringer Unterschied zwischen dem Verhältniss des Kohlenstoffs zum Stichstoff in dem gefundenen und berechneten Resultate zeige. Unger [3]), welcher selbst den von ihm aus dem Guano ausgezogenen basischen Körper mit dem Xanthic Oxide für identisch hielt, hat jene Bemerkung beantwortet, dadurch, dass er zeigt, dass die zur Verbrennung angegebene Quantität 0,2215 Gr. ein Schreib- oder Druckfehler ist, denn wenn man die gefundene Gewichtsquantitäten zusammenlegt, so zeigt es sich, dass für die Verbrennung 0,415 Gr. angewandt worden sind, was vollkommen mit der Berechnung übereinstimmt. Ausserdem hatte Unger von Wöhler eine geringe Quantität Xanthic Oxide erhalten, womit er eine Bestimmung der relativen Quantität des Kohlensäuregases und Stickgases nach Bunsens Methode

1) Ann. d. Chem. u. Phys. LVIII, 15.
2) Das. XXVI, 343.
3) Das. LVIII, 18.

machte, und er hat sie vollkommen mit Wöhler's und Liebig's Berechnung übereinstimmend gefunden, wodurch er dann einsah, dass was er Xanthin genannt hat, nicht mit Xanthic Oxide identisch ist. Ausserdem fand er, dass das Xanthin eine organische Basis ist, worauf wir beim Artikel Guano unter dem Namen Guanin wieder zurückkommen.

Cystin ist eine organische Basis.

Der in Harnsteinen so selten vorkommende Körper, das Cystin, welches von Wollaston entdeckt und Cystic Oxide genannt wurde, ist nach der von ihm darüber gegebenen Beschreibung eine organische Base, welche mit Säuren neutrale Salze bildet. Wollaston's Beschreibung ist völlig hinreichend zu entscheiden. Aber diese Basen waren noch nicht bekannt, als er diesen Körper entdeckte, sonst würde er ihn sicher sogleich zu diesen gezählt haben. Der Name *Oxide* zeigt an, dass er ihn mit basischen Eigenschaften versehen ansah. Er muss als aus $NH^5 + C^6H^5S^2O^4$ zusammengesetzt angesehen werden. Um diese Ansicht noch weiter zu bestätigen, löste ich regelmässige Krystalle von Cystinchlorammonium in Wasser auf, vermischte die Lösung mit einer getroffenen Menge von neutralem Platinchlorid und überliess sie dann der freiwilligen Verdunstung. Das Salz war äusserst leicht löslich und trocknete zu einer schön orangegelben amorphen Masse ein, welche nicht die geringsten Merkmahle von Krystallisation zeigte, und sich in Wasser und wasserfreiem Alkohol auflöste. Sie war in Aether unauflöslich, liess sich aber dadurch nicht völlig aus der Lösung in Alkohol niederschlagen.

Verwandlung der Lithensäure in Alloxan.

Ich erwähnte im Jahresb. 1846, S. 571, der Methode von Gregory, um Lithensäure (Harnsäure) in Alloxan zu verwandeln, und im Jahresb. 1847, S.

874, der Verbesserung, welche Schlieper dabei gemacht hatte, welcher besonders bemerkte, dass Gregory die Säure für diesen Process zu schwach vorschreibe (1,3 bis 1,35 specif. Gewicht), indem diese, wenn die Operation glücken solle, ein specif. Gewicht von 1,4 bis 1,42 haben müsse. Gregory [1]) hat nun die völlige Richtigkeit dieser Bemerkung von Schlieper anerkannt und betrachtet in seiner Angabe das bezeichnete specif. Gewicht als einen Redactionsfehler, weil sein Process viel mehr Alloxan giebt, als Schlieper erhalten hat. Gregory hatte 90 Procent vom Gewicht der Lithensäure erhalten, aber Schlieper nur 75 Proc. wasserhaltigen Alloxans.

Gregory gibt nun folgende Bereitungs-Vorschrift, nach welcher er aus 100 Theilen Lithensäure bis zu 106 und 107 Th. Alloxan erhalten hat: Man giesst zwei bis $2\frac{1}{2}$ Unze (gemessen) Salpetersäure von 1,412 specif. Gewicht in eine flache Porzellanschale, setzt ungefähr eine Messerspitze voll Lithensäure hinzu und rührt sie damit gut durcheinander. Sobald dann eine Gasentwickelung beginnt, erwärmt sich das Liquidum, während die Säure aufgelöst wird. Darauf setzt man wieder eben so viel Lithensäure hinzu, und fährt damit in derselben Art fort, aber nicht rascher nach einander, als dass sich das Gefäss gelinde warm erhält, was man leicht dadurch erkennt, dass man es auf die Hand stellt. Wird sie zu warm, dadurch, dass man in einer bestimmten Zeit zu viele Lithensäure hinzufügt, so erfolgt die Zersetzung zu stürmisch und dann wird kein Alloxan erhalten. Es ist daher gut, kaltes Wasser bei der Hand zu haben, um die

1) Phil. Mag. XVIII, 550.

Schale zur Abkühlung hineinzuhalten, wenn man sie als zu warm geworden erkennt. (Es wäre gut gewesen, wenn er die Temperatur, welche nicht überschritten werden darf, mit einem Thermometer bestimmt hätte, was ja leicht war und grosse Sicherheit dem Arbeiter gewährt). Nachdem eine gewisse Quantität Lithensäure hinzugekommen ist, fängt das Alloxan an in der warmen Flüssigkeit anzuschiessen. Dessen ungeachtet wird mit dem Zusetzen der Lithensäure fortgefahren, aber mit derselben Vorsicht, bis sich so viel Alloxan gebildet hat, dass das Ganze beim Erkalten erstarrt. Die Flüssigkeit ist dann, so lange sie noch warm ist, etwas zähe, und dieser Umstand gibt der Gasentwickelung am Ende der Operation ein eigenthümliches Ansehen. Dieser Punkt tritt ein, nachdem 2½ bis höchstens 3 Unzen von der Säure mit 1200 Gran Lithensäure vermischt worden sind, so dass man 500 Gran Lithensäure auf jedes Unzenmaass Salpetersäure rechnen kann.

Man lässt dann die Schale 12 Stunden lang an einem kalten Orte stehen, bringt nun die Masse in einen Trichter, dessen Röhre mit Asbest verstopft worden ist, lässt die Mutterlauge abtropfen und verdrängt den Rest derselben durch ein wenig eiskaltes Wasser, bis dieses beim Durchgehen nur noch einen mässig sauren Geschmack besitzt. Was in dem Trichter zurück bleibt, wird in einer $+ 60^0$ nicht übersteigenden Temperatur genau in der Quantität Wasser aufgelöst, welche gerade zur Auflösung erforderlich ist, worauf die Lösung beim Erkalten reichlich Krystalle von wasserhaltigem Alloxan absetzt. Die Mutterlauge davon wird mit der von den Krystallen Krystallen abgetropften Säure und dem Waschwasser vermischt und verdunstet, aber in einer Temperatur von

+ 50° bis + 60°, bis man daraus beim Erkalten neue Krystalle erhält. Dann wird die letzte Mutterlauge mit dem eiskalten Waschwasser und mit noch mehr Wasser vermischt, so dass sie ihr 3 bis 4 faches Volum beträgt, und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, welcher das aufgelöste Alloxan in Alloxantin verwandelt, und, da sich dann zugleich auch Dialursäure darin befindet, so lässt man die Flüssigkeit nun mit weiter Oberfläche ein Paar Tage lang in Berührung mit der Luft stehen, wodurch die Dialursäure wieder zu Alloxantin zurückgeführt wird, welches sich absetzt. Die Abscheidung und Reinigung des Alloxantins ist schon früher genügend beschrieben worden, als dass sie hier wiederholt zu werden brauchte. 3 Theile Alloxantin entsprechen 4 Th. wasserhaltigem Alloxan, und jenes lässt sich in dieses, wenn man will, verwandeln. Ein wenig Parabansäure wird immer gebildet, aber in zu geringer Menge, wenn der Process richtig stattgefunden hatte, um in die Berechnung aufgenommen werden zu müssen. Gregory hält diese Methode für einfacher und als eine reichere Ausbeute gebend, wie die von Schlieper empfohlene mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. Gregory bekam nach seiner Methode von 2600 Gran bei + 100° getrockneter Lithensäure bei der ersten Krystallisation 1950 Gran und bei der zweiten 550 Gran Alloxan, und ausserdem 200 Gran Alloxantin, welche 290 Gran wasserhaltigen Alloxans entsprechen, oder zusammen ungefähr 107 Procent.

Hippursäure, Reinigung derselben.

Im Allgemeinen ist es eine schwierige Sache, die Hippursäure farblos zu erhalten. Bensch [1]) hat eine sehr leichte und rasch auszuführende Methode dazu

---

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LVIII, 267.

angegeben. Man verdunstet Pferdeharn im Wasserbade bis auf $\frac{1}{8}$ Rückstand, fällt diesen nach dem Erkalten mit Salzsäure, filtrirt durch Leinwand und presst den Niederschlag stark aus. Darauf wird dieser in seiner 10fachen Gewichtsmenge siedenden Wassers aufgelöst, die Lösung mit Kalkmilch im Ueschuss vermischt und wohl durchgerührt. Die Flüssigkeit wird noch warm durch Leinwand abfiltrirt und der Kalk ausgepresst. Darauf wird die Flüssigkeit sogleich mit einer Lösung von Alaun vermischt, bis alle alkalische Reaction derselben aufgehoben worden ist, und wenn sie dann bis zu + 40° erkaltet ist, so wird zweifach-kohlensaures Natron hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr dadurch entsteht, die Flüssigkeit abfiltrirt, der Rückstand ausgepresst, und die Lösung nach dem Erkalten ausgefällt. Die ausgefällte Säure wird ausgewaschen, in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle (2 Loth auf 1 Pfund Säure) vermischt, gekocht und siedend durch Papier filtrirt, worauf die Säure beim Erkalten farblos anschiesst. In Folge des leichten Filtrirens und Auspressens in dem leinenen Seihetuche nimmt die ganze Operation nicht mehr als ein Paar Stunden Zeit in Anspruch.

Milch und ihre Bestandtheile.

Folgendes ist eine kleine Probe von der Zuverlässigkeit der Probabilitäts-Physiologie. Liebig erklärt das Gerinnen der Milch durch Laab in der dazu erforderlichen Temperatur so: Der Laab bewirkt als Gährungsstoff die Bildung von Milchsäure und der Käsestoff wird in Verbindung mit Milchsäure niedergeschlagen. Selmi[1]) hat diese Angabe prüfenden Versuchen unterworfen. Er nahm frische Milch, welche alkalisch reagirte (bekanntlich ist die Milch alka-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 265.

lisch, wenn das Rindvieh mit frischem Gras gefüttert oder auf die Sommerweide getrieben wird, wogegen sie während der Winter-Fütterung sauer reagirt), erhitzte sie im Wasserbade bis zu + 50° bis + 56°, und vermischte sie dann mit einer geringen Quantität einer Infusion von Laab. Nach 10 Minuten war die Milch geronnen und die Molke, welche sich leicht abfiltriren liess, klar und noch alkalisch. Der Käse selbst hatte eine alkalische Reaction und gab eine Asche, welche Spuren von Alkali enthielt. Nun wurde ein wenig kaustisches Natron der Milch zugesetzt und der Versuch wiederholt. Nach etwas mehr als einer halben Stunde war auch jetzt die Milch geronnen.

Darauf coagulirte er Milch theils mit Essigsäure und theils mit Oxalsäure und löste den abgeschiedenen Käse in denselben Säuren auf. Jede dieser beiden Lösungen wurde in 4 Theile getheilt. Ein Theil davon blieb unvermischt, der zweite wurde mit Milchsäure versetzt, der dritte mit Salzsäure und der vierte mit einer Infusion von Laab. Alle Flüssigkeiten wurden in einer Temperatur von + 50° bis + 56° erhalten. Die, welche mit einer Infusion von Laab vermischt worden waren, coagulirten mit Zurücklassung von klarer Molke, aber die übrigen blieben unverändert. Der Laab coagulirte also auch eine Lösung von essigsaurem und oxalsaurem Casein.

Casein. Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 910, einige Versuche an, welche ausweisen sollten, dass der Käse aus mehr als aus einem proteinartigen Körper bestehe. Ueber den Verlauf dieser Versuche hat Schlossberger [1]) einen Bericht mitgetheilt.

Die Milch wurde in der Wärme mit Salzsäure

1) Ann. der Chem. und Pharm. LVIII, 92.

coagulirt, das Coagulum auf Leinwand gebracht, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, ausgepresst, mit kaltem Wasser ausgewaschen, und darauf in reinem Wasser aufgelöst, worin es gelatinös wurde und sich nach ein Paar Tage lang fortgesetzter gelinder Digestion ganz auflöste, indem die Butter oben auf schwamm und theils abgeschäumt theils abfiltrirt wurde. Die klare Lösung wurde mit kohlensaurem Ammoniak (wovon nur sehr wenig erforderlich war, und wovon ein Ueberschuss den Niederschlag wieder auflöste, von Neuem fällbar durch Essigsäure) gefällt. Der Niederschlag war weiss, schwierig abzufiltriren und auszuwaschen. Nach dem Ausziehen des Fetts und Trocknen war er weiss, halb durchscheinend, hart, und bei + 130° wurde er wasserfrei. Er war ganz ähnlich dem, was man gewöhnlich Casein nennt, war schwefelhaltig und machte den grössten Theil aus. Er gab wenige neutrale Asche.

Die mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällte Flüssigkeit war klar und gab durch im Ueberschuss hinzugesetzte Salzsäure einen neuen weissen Niederschlag, während eine gewisse Portion von einem organischen Körper noch unausgefällt übrig blieb. Der Niederschlag, gewaschen und durch Behandeln mit Aether von Fett befreit, war nicht völlig in siedendem Alkohol auflöslich; das davon Aufgelöste konnte durch Aether daraus niedergeschlagen werden, aber die Quantität war nur sehr unbedeutend. Die mit Alkohol behandelte Masse war nach dem Trocknen gelblich, durchscheinend, hart und hornähnlich, sie enthielt Salzsäure, schwärzte aber nicht polirtes Silber, wenn sie mit Kalihydrat darauf erhitzt wurde. Im Uebrigen gab sie mit Salpetersäure die gewöhnliche

Reaction der Proteinkörper. Fibrin und Albumin liessen sich nicht in diese beiden theilen.

Offenbar wurde bei dem ersten der angeführten Versuche ein Casein erhalten, welches frei von Salzsäure war, welches aber vielleicht Ammoniak gebunden enthielt, weil das Casein beim Ausfällen Basen mitnimmt, und bei dem letzteren ein Casein, welches eine Verbindung mit Salzsäure war. Der Schwefelgehalt des einen und die scheinbare Abwesenheit desselben in dem anderen scheint ein ausgezeichneter Charakter zu sein. Aber um recht sicher zu werden, dass sie nicht derselbe Körper sind, welcher bei dem Ausfällen des ersteren in Wasser oder in dem Ueberschuss von Ammoniak aufgelöst blieb, muss eine Gegenprobe ausgeführt werden, um zu zeigen, ob man nicht, wenn der erste Niederschlag von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst und dann mit Salzsäure im Ueberschuss ausgefällt wird, denselben Niederschlag bekommt, wie der letztere in dem eben angeführten Processe, was doch wohl möglich sein könnte.

Verwandlung des Caseins.

Liebig[1]) giebt an, dass wenn man frischen, möglichst von Fett befreiten und ausgepressten Käse mit seiner doppelten Gewichtsmenge einer so starken Kalilösung, dass sie beim Erkalten krystallisirt, vermischt und im Schmelzen erhält, bis sich, ausser Ammoniak, auch Wasserstoffgas entwickelt, (es ist nicht klar angegeben worden, ob man dann so lange fortfahren soll, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt, oder ob man die Masse erkalten lassen muss, wenn die Entwickelung dieses Gases beginnt, was doch die Meinung zu sein scheint), die Masse dann in heissem Wasser löst, das Alkali schwach mit Es-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 127.

sigsäure übersättigt, warm filtrirt und erkalten lässt, eine Masse von feinen Nadeln anschiesst, die sich sehr schwer in Wasser auflösen, aber in Alkohol und Aether unlöslich sind. Durch wiederholte Auflösungen in Wasser, welches ein wenig kohlensaures Kali enthält, und Ausfällen mit Essigsäure erhält man diesen Körper in rein weissen, seideglänzenden Nadeln. Er vereinigt sich sowohl mit Alkalien als auch mit Säuren und besteht nach einer Analyse, welche jedoch, nach Liebig's Ansicht, noch bestätigt werden muss, aus $C^{16}H^{18}N^{2}O^{5}$. Aus der Mutterlauge, woraus sich dieser Körper abgesetzt hat, schiesst nach dem Verdunsten Leucin an.

Wenn man zum Uebersättigen der mit Kali geschmolzenen Masse, anstatt Essigsäure, Weinsäure anwendet und dann destillirt, so geht Valeriansäure mit dem Wasser über. Diese Säure ist ein Product der Zerstörung des Leucins, denn das Leucin entwickelt, wenn man es mit Kalihydrat zusammenschmilzt, Ammoniakgas und Wasserstoffgas, während valeriansaures Kali zurückbleibt, und wird das Schmelzen darüber hinaus fortgesetzt, so erhält man ausser Valeriansäure auch Buttersäure.

Amnios-Flüssigkeit.

Mack[1]) hat den Liquor Amnios (von welchem Thiere ist nicht angegeben) analysirt und gefunden, dass er nicht im Sieden coagulirt wird, und 11,877 bis 14, 853 pro Mille fester Stoffe zurücklässt, worin kein Harnstoff entdeckt werden konnte. Die festen Stoffe bestanden aus:

---

1) Pharm. Centrabl. 1846, S. 573.

In Aether löslichem Fett	1,250	0,132
In Alkohol Löslichem	5,251	4,752
Darauf in Wasser Löslichem	4,651	4,352
In Wasser nicht, aber in Kali Löslichem	3,701	2,641
	14,853	11,877

Beim Verbrennen gab der erstere Rückstand 9,333 und der letztere 9,236 fixe Salze, und das Unbegreiflichste von allem ist, dass dieser Rückstand in dem ersteren Falle aus 1,722 Th. schwefelsaurem Kalk und 7,611 Th. Kochsalz und kohlensaurem Natron, und in dem letzteren Falle aus 1,672 schwefelsaurem Kalk und aus 7,564 von dem letzteren Salzgemisch bestand. Wie es zugeht, dass schwefelsaurer Kalk und kohlensaures Natron zusammen in der Asche vorkommen, hat Mack nicht aufgeklärt, gleichwie auch nicht, von welchen Stoffen die Alkohol- und Wasserextracte ausgemacht wurden.

Wöhler [1]) bekam die bei einer gesunden Person unverletzt ausgetretene und von v. Siebold abgebundene Fruchtblase mit ihrer Amniosflüssigkeit zur Untersuchung. Diese Flüssigkeit coagulirte beim Kochen, das filtrirte Liquidum wurde verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach der Verdunstung des Alkohols wurde der Rückstand mit reiner Salpetersäure versetzt. In kurzer Zeit schoss salpetersaurer Harnstoff daraus an, woraus nach der Zersetzung mit kohlensaurem Baryt durch Alkohol reiner Harnstoff ausgezogen wurde.

Schleim. J. Scherer [2]) hat den Schleim untersucht, welcher sich in einer Crypta an der Luftröhre eines Menschen angesammelt hatte, woraus er ihn in ziem-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LVIII, 98.
2) Daselbst, LVII, 196.

lich grosser Menge bekam. Er verwandte ihn, um die Charactere des thierischen Schleims richtig zu studiren, was er auch auf eine sehr aufklärende Weise gethan hat. Diese Crypta enthielt den Luftröhrenschleim in Menge angesammelt.

Er war schmutziggelb, dickflüssig, zähe, klebend, fadenziehend, und setzte in der Ruhe nichts ab. Unter einem Mikroscope zeigte er eingemengte Theile von Epithelium und Schleimkügelchen. Er schien anfangs sich nicht mit Wasser mischen lassen zu wollen, aber dies glückte doch durch fleissiges Umschütteln, so dass er filtrirt werden konnte. Die klare Lösung war etwas dickflüssig, wurde beim Kochen nicht coagulirt, nicht einmal trübe, aber sie war in der Wärme etwas dünnflüssiger, so dass sie sich besser filtriren liess.

Durch Vermischung mit einer hinreichenden Quantität Alkohol schied sich der Schleimstoff in Gestalt eines fadigen Coagulums ab, welches sich nicht durch siedenden Alkohol veränderte, und welches sich in kaltem und noch besser in warmem Wasser wieder auflöste.

Die Lösung dieses Körpers in Wasser hat folgende Eigenschaften: Sie wird durch Essigsäure gefällt, welche damit eine, selbst in siedendem Wasser unauflösliche Verbindung gibt, die sich auch nicht in überschüssiger Essigsäure auflöst. Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Salzsäure fällen ihn ebenfalls aus, aber die Niederschläge lösen sich kalt in einem Ueberschuss der fällenden Säure, und diese saure Lösung gibt dann mit Kaliumeisencyanür keinen Niederschlag. Dagegen wird sie nicht gefällt durch Chromsäure oder zweifach-chromsaures Kali. Auch wird sie nicht durch Gerbsäure und Quecksil-

berchlorid gefällt, wenig durch Bleizucker, aber reichlich durch Bleiessig. Alaun gibt einen schwachen Niederschlag, der in einem Ueberschuss von der Alaunlösung unauflöslich ist. (Ich bemerke, dass das Verhalten des Bleizuckers und des Alauns eine fremde Einmengung anzuzeigen scheint).

Der mit Alkohol ein Paar Mal nach einander ausgefällte, mit Aether von Fett befreite und bei + 100° getrocknete Schleim wurde analysirt. Er liess beim Verbrennen eine weisse Asche zurück, welche kohlensaures Alkali und ziemlich viel phosphorsauren Kalk enthielt. Das Gewicht der Asche betrug 1,3 Procent. Schwefel war nicht darin enthalten. Die Verbrennungs-Analyse gab (C = 75,12):

Kohlenstoff	50,36	49,99	50,11
Wasserstoff	6,97	6.93	7,13
Stickstoff	12,82	12,82	12,27
Sauerstoff	29,85	30,26	30,49.

Ich bemerke, dass bei Abziehung einer Asche, welche Kohlensäure enthält, die Menge dieser Säure bestimmt und ebenfalls abgerechnet werden muss, ehe der Abzug gemacht werden kann, weil diese Kohlensäure nicht in dem organischen Körper mit der Base verbunden enthalten war. Dies ist jedoch hier nicht geschehen, dürfte aber wohl nur einen geringen Fehler veranlasst haben. Vergleicht man diese Analyse mit der des Gallenschleims von Gorup-Besanez, S. 617; so sieht man hier geringe Abweichungen, ungeachtet sie einerlei Zusammensetzung haben, wodurch wir einen Begriff von der Identität des Schleims von verschiedenen Systemen der Membrana mucosa erhalten. Aus den oben angeführten chemischen Characteren zeigt es sich, dass der

Schleim durchaus keine Analogie mit den proteinartigen Stoffen besitzt.

Der Schleim enthielt 88,7 Procent Wasser und 11,3 Proc. fester Stoffe, welche letzteren 7,6 Proc. Asche gaben, die alkalisch war und mit Säuren aufbrauste.

Feste Gewebe. Fleisch.

Liebig[1]) hat eine Untersuchung des Fleisches angestellt und dabei sehr interessante Resultate erhalten. Ich habe bereits angeführt, dass er darin Milchsäure fand. Seine Methode sie auszuziehen ist folgende: Gehacktes rohes Fleisch wird mit Wasser angerührt und wenn es mit diesem durchdrungen ist, das Liquidum abfiltrirt und der Rückstand ausgepresst, die Flüssigkeit dann bis zum Coaguliren erhitzt und das Coagulum abfiltrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Barytwasser vermischt, so lange noch phosphorsaure Erden dadurch niedergeschlagen werden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist alkalisch, aber sie enthält doch keinen Baryt, wenn man diesen nicht im Ueberschuss hinzugesetzt hat. Nachdem sie dann bis zu einem gewissen Grade verdunstet worden ist, setzt sie Kreatin in Krystallen ab, die man abscheidet. Aus der übrig gebliebenen, bis zum dünnen Syrup verdunsteten Flüssigkeit setzen sich allmälig nadelförmige Krystalle ab, welche in Alkohol sehr wenig löslich sind. Durch weiteres Eintrocknen erhält man einen dicken Syrup, worin sich feine Krystalle bilden, die von gemeinschaftlichen Mittelpunkten ausgehen, und welche sich von den ersteren durch ihre Löslichkeit sowohl in Alkohol als auch in Aether unterscheiden. Diese beiden Arten von Krystallen sind Kalisalze von stickstoffhal-

1) L'Institut, Nr. 683, p. 38.

tigen Säuren. Der von den Krystallen abgeflossene Syrup enthält milchsaures Kali. Er wird mit Alkohol ausgezogen und die Lösung mit einer Lösung von Oxalsäure in Alkohol vermischt, so lange sich noch oxalsaures Kali niederschlägt. Nachdem das Kali auf diese Weise entfernt worden ist, setzt man Aether hinzu, so lange sie dadurch getrübt wird, worauf man die Flüssigkeit filtrirt, verdunstet, mit kohlensaurem Kalk sättigt und dann den milchsauren Kalk sich daraus absetzen lässt, woraus die Säure nun auf gewöhnliche Weise rein erhalten werden kann. Diese Ausfällung der aufgelösten Thierstoffe durch Aether aus der Alkohollösung ist eine wesentliche Verbesserung in dem Ausziehen der Milchsäure aus dem Fleische. Fortgesetzte Untersuchungen werden wohl zeigen, was die beiden stickstoffhaltigen Säuren sind.

Dadurch, dass Liebig das Fleisch zu hunderten von Pfunden anwandte, konnte er das Kreatin in Menge erhalten, um dasselbe ausführlich zu untersuchen. Er hat es aus dem Fleische vom Ochsen, Kalbe, Schaaf, Schwein, Pferd, Hasen, Hühnern und Hecht ausgezogen (Vergl. Jahresb. 1846, S. 908). Das Kreatin schiesst in Krystallen an, welche dem klinorhombischen System angehören, und welche ziemlich gross erhalten werden können. Sie sind glänzend, durchscheinend und klar. Bei + 100° verlieren sie 12,18 Proc. Wasser, welches 2 Atome ausmacht. Das wasserfreie Kreatin besteht aus $C^8H^{18}N^6O^4$. Es ist ein neutraler Körper, der sich sowohl in verdünnten Alkalien als auch Säuren auflöst. Von concentrirten Alkalien und Säuren wird er verändert, und die Säuren verwandeln ihn dabei in eine organische Basis. Aus dem wasserfreien Kreatin werden

2 Atome Wasser abgeschieden und die neue Basis, welche Liebig *Kreatinin* nennt, besteht aus $C^8H^{14}N^6O^2$ (= $NH^3 + C^8H^8N^4O^2$). Diese Basis ist viel leichter löslich in Wasser als das Kreatin, und die Lösung schmeckt so alkalisch wie Ammoniak. Diese Base lässt sich nicht wieder in Kreatin zurückführen. Sie schiesst in grossen, klaren, glänzenden Krystallen an, welche dem monoklinometrischen System angehören. Das Platinsalz schiesst in sehr grossen, goldgelben Krystallen an.

Wird Kreatin lange Zeit mit Barythydrat gekocht, so zersetzt es sich auf eine andere Weise, bei der kohlensaurer Baryt gebildet wird, während sich Harnstoff auflöst und eine andere organische Base entsteht, welche mit Schwefelsäure ein in Schuppen anschiessendes Salz bildet, welches wie chlorsaures Kali aussieht.

Liebig bekam aus 40 mageren Hühnern 24, aus 56 Pfund Ochsenfleisch 16 und aus 100 Pfund Pferdefleisch 36 Grammen Kreatin.

Gerben der Häute.

Turnbull [1]) hat eine Methode gefunden, um das Gerben der Häute wesentlich zu verbessern. Der Kalk, welcher zum Enthaaren angewandt wird, greift in die Haut ein und verhindert dann das raschere Eindringen der Gerbsäure. Turnbull legt daher die gekalkten Häute in eine starke Zuckerlösung, welche den Kalk auszieht. Die aus der Zuckerlösung gezogenen Häute werden nun beim Abschluss der Luft gegerbt, und wenn man früher aus 100 Pfund rohen Häuten in 18 Monaten 40 bis 50 Pfund Leder bekam, so erhält man nach Turnbull's Methode in 14 Tagen 60 Pfund vollkommen gegerbtes Leder,

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVII. 494.

wozu von der Eichenrinde ein der Haut gleiches Gewicht erforderlich ist, während früher 3 Mal so viel angewandt werden musste.

Boudet[1]) glaubt für denselben Zweck eine noch vortheilhaftere Methode gefunden zu haben, dadurch dass er die Häute noch mit den Haaren in eine verdünnte Lauge von Natron legt, worin sie bedeutend aufquellen. Sie werden dann ausgewaschen, enthaart und auf gewöhnliche Weise gegerbt, was jetzt rasch und vollständig geschieht und ein grösseres Gewicht von dem gegerbten Leder gibt.

Er hat ferner gezeigt, dass das beim Weissgerben angewandte Gemenge von Kalkhydrat und Schwefelarsenik (Auripigment) mit einem grösseren Vortheil durch Schwefelnatrium ersetzt wird, weil nicht das Arsenik in dem Kalkgemische, sondern das Schwefelcalcium enthaart und dies noch vollständiger durch Schwefelnatrium geschieht.

Leim. Verwandlung desselben durch Chromsäure.

Schlieper[2]) hat eine sehr lehrreiche Untersuchung über die Verwandlung des Leims durch Einwirkung von Chromsäure im Sieden angestellt. Persoz hatte gefunden, dass hierbei Cyanwasserstoffsäure gebildet werde, und R. F. Marchand, dass dabei auch Bittermandelöl entstehe. Schlieper wurde von Liebig zur Prüfung dieser Angaben aufgefordert. Er befolgte genau Marchand's Angabe, welcher 2 Theile Leim, 8 Th. zweifach-chromsaures Kali, 15 Th. Schwefelsäure und 50 Th. Wasser anzuwenden vorschrieb, und er fand, dass wohl die Schwefelsäure etwas vermindert werden kann, aber nicht das Verhältniss zwischen den übrigen Bestand-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 206.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LIX, 1.

theilen, wenn die Operation ein anwendbares Resultat geben soll. Man lässt den Leim zuerst in dem Wasser aufquellen und setzt dann die Schwefelsäure hinzu, wodurch sich die Masse so erhitzt, dass der Leim aufgelöst wird. Das chromsaure Salz wird fein gerieben in die Retorte gelegt, die saure Lösung darauf gegossen und die Destillation mit guter Abkühlung begonnen. Die Destillation geht sehr schwierig und man unterbricht sie wenn die Masse in der Retorte zu schäumen anfängt. Das Destillat ist trübe, etwas milchig und riecht nach Blausäure. Man schüttelt es mit Quecksilberoxyd im Ueberschuss, wodurch die Blausäure zu Quecksilbercyanid gebunden wird, und destillirt es darauf, ohne vorher das Quecksilberoxyd abgeschieden zu haben, wodurch im Anfange der Destillation eine Entwickelung von Kohlensäuregas entsteht, indem sich die Ameisensäure durch das Oxyd zersetzt. Die Destillation wird fractionirt. Sobald das Uebergehende, welches einen aromatischen Geschmack und einen gemengten Geruch nach Bittermandelöl und spiriger Säure hat, diese nicht mehr enthält, wird die Vorlage gewechselt; was dann noch übergeht, ist sauer.

Ich übergehe seine wohl ausgeführten Untersuchungen, welche mit völliger Sicherheit darlegen, dass die Säuren, welche sich bei jener Operation bilden und bei der Destillation übergehen, Cyanwasserstoffsäure, Benzoësäure, Valeriansäure und Essigsäure sind.

Das zuerst übergegangene, aromatisch riechende Destillat enthält drei ölähnliche Stoffe, welche in geringer Menge erhalten werden, und welche erfordern, dass die Operation in einem viel grösseren Maassstabe, mit Pfunden von Leim, ausgeführt werde, um sie

zur Untersuchung auf ihre Natur in einer hinreichenden Menge zu erhalten.

Die flüchtigere Portion von dem Umdestilliren wird wiederum destillirt mit Aufsammlung des flüchtigeren Theils, und dieses muss mehrere Male wiederholt werden. Um die Säuren zurückzuhalten, besonders die Benzoesäure, welche hartnäckig mitfolgt, setzt man bei der ersten Rectification gebrannte Talkerde zu. Zuletzt erhält man die Oele in einer so concentrirten Wasserlösung, dass sie durch Sättigen des Wassers mit Chlorcalcium abgeschieden werden können, worauf man sie über Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium trocknet, mit eingesetztem Thermometer rectificirt und das Destillirende fractionirt. Das Oel fängt bei + 68° an zu sieden und darauf erhält es sich ziemlich lange Zeit bei einem unveränderten Siedepunkte von + 71° bis + 72°. Dann fängt der Siedepunkt rasch an zu steigen. Bei + 90° wird die Vorlage gewechselt und aufgesammelt, was zwischen + 90° und + 110° übergeht. Dieses muss als ein Gemenge von dem vorher übergegangenen und nachher folgenden Oel angesehen werden, so dass es sich also nicht für die Untersuchung eignet. Darauf wird aufgesammelt, was zwischen + 110° und + 140° übergeht, und zuletzt destillirt ein viel weniger flüchtiges Oel über.

Diese Destillate, das erste und dritte, wurden wiederholt fractionirten Destillationen unterworfen, bis Producte von einem einigermaassen beständigen Siedepunkte erhalten waren.

Diese beiden Oele gehören zu einer neuen Klasse von Körpern, von denen wir nur erst wenige Beispiele kennen, nämlich Verbindungen von Stickstoff mit dem Radical eines organischen Radicals (oder mit dem

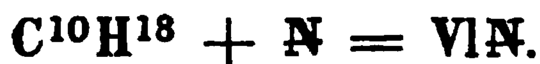
Radical und dessen Paarling). Solche Körper sind Stickstoffbenzoyl und Stickstoffpikramyl. Das erstere wurde von Fehling entdeckt und Benzonitril genannt, wonach nun Schlieper seine Namen gebildet hat.

Valeronitril.

Der mittlere von diesen öläbnlichen Körpern hat die einfachste Zusammensetzung und wird von Stickstoffvaleryl ausgemacht. Er ist *Valeronitril* genannt worden.

Es ist ein farbloses, klares, äusserst dünnflüssiges, leicht bewegliches, flüchtiges Oel, bricht stark das Licht, riecht ähnlich wie die Blätter von Prunus Padus und wie ein Gemisch von Bittermandelöl und spiriger Säure. Es schmeckt brennend, gewürzhaft. Specif. Gewicht 0,81 (die Temperatur ist nicht angegeben worden). Siedepunkt + 125°. Es ist leicht entzündlich und brennt mit einer leuchtenden, nicht rusenden Flamme. Es löst sich bedeutend in Wasser und nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	71,98	10	72,28
Wasserstoff	10,83	18	10,84
Stickstoff	16,95	2	16,88



$C^{10}H^{18} + N = VlN$.

Es wird durch Alkalien in concentrirter Form nach denselben Gesetzen, wie Amide und Imide, zersetzt. Das Radical der Säure oxydirt sich zu Säure auf Kosten von 3 Atomen Wasser, und der Wasserstoff aus diesem bildet mit dem Stickstoff Ammoniak, welches entwickelt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und Wasser scheidet dann Valeriansäure aus der Lösung ab, worin sich schwefelsaures Ammoniumoxyd gebildet hat. Salpetersäure und Salzsäure wir-

ken nicht darauf, gleichwie auch nicht Ammoniak. Chlor entwickelt Salzsäure daraus.

Valeracetonitril. Das flüchtigste Oel, von einer anderen Zusammensetzung, hat den Namen *Valeracetonitril* bekommen. Es ist dem vorhergehenden sehr ähnlich.

Es ist, gleichwie dieses, farblos, dünnflüssig, leicht beweglich, bricht das Licht stark, riecht ähnlich dem vorhergehenden, aber angenehmer. Es schmeckt ätherartig brennend. Specif. Gewicht 0,79 (die Temperatur dabei ist nicht angegeben worden). Sein Siedepunkt liegt zwischen + 68° und + 70°. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit wenig leuchtender Flamme. In Wasser ist es nicht unbedeutend löslich, und in Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,65	52	60,93
Wasserstoff	9,47	96	9,37
Stickstoff	11,48	8	10,94
Sauerstoff	17,40	12	18,76

Schlieper fand, dass sich dieser Körper durch Kalihydrat in Valeriansäure, Essigsäure und Ammoniak zersetzt, und er berechnet danach die Zusammensetzung zu 4 VlN + 3ḢĀc. Aber dass sich eine wasserhaltige Säure, selbst in einem weniger wahrscheinlichen Atomverhältnisse mit einem anderen Körper vereinigen soll, auf eine solche Weise, dass die Wasseratome nicht sogleich durch Basen ersetzt werden, widerstreitet allen chemischen Erfahrungen und darf daher nicht angenommen werden. Dagegen ist es häufig der Fall, dass sich wasserfreie Säuren mit Kohlenwasserstoffen, Chlorüren von Kohlenstoff und von zusammengesetzten Radicalen u. s. w. vereinigen und dadurch völlig neutral werden, ohne dass

sich die Säure abscheiden lässt, bis eine Basis und Wasser hinzukommt, welche den damit verbundenen Körper zerstören. Von dieser Art muss auch die Verbindung hier sein, und die Verbindung muss genau in dem Verhältnisse stattfinden, dass wenn der Stickstoff Ammoniak bildet, auf Kosten von Wasser, der Sauerstoff aus diesem genau hinreicht, um eine Säure zu bilden, welche sich mit dem Alkali vereinigt. Die Trennung von Körpern, deren Siedepunkt einander so nahe liegt, allein durch Destillation gelingt nicht gut, und wahrscheinlich hat das, was Schlieper analysirte, etwas Anderes eingemengt enthalten, entweder einen noch flüchtigeren Körper, z. B. Aldehyd, dessen Abscheidung nicht glückte, oder eine Portion von dem weniger flüchtigen, oder auch ein wenig von diesen beiden. In diesem Falle wird die tadelloseste Analyse nichts Anderes als eine Approximation zu dem Richtigen. Begeben wir uns dann einen Augenblick auf die unsichere Bahn der Probabilitäts-Theorie, so erhalten wir eine Verbindung von $(Vl\,\bar{N} + \dddot{Vl}) + (Ac\,\bar{N} + \dddot{\bar{A}}c)$, welche wenigstens eine Wahrscheinlichkeit einschliesst, und welche dann bestehen würde aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	28	62,730
Wasserstoff	48	8,933
Stickstoff	4	10,443
Sauerstoff	6	17,894.

Welchen Werth diese Ansicht hat, muss dahin gestellt bleiben.

Das Valeracetonitril wird durch concentrirte Schwefelsäure in Essigsäure, Valeriansäure und in schwefelsaures Ammoniumoxyd zersetzt, woraus die Säuren abdestillirt und das Ammoniak seiner Quantität

nach bestimmt werden kann. Man kann also eine Probe durch die Quantitäten erhalten, welche am besten zur Erforschung der Zusammensetzung führen.

Es wird nicht von Salpetersäure, Salzsäure oder Ammoniak angegriffen. Mit Chlor erwärmt es sich, indem es Wasserstoff gegen Chlor auswechselt, und die Bildung eines farblosen krystallisirten Körpers veranlasst. Brom wirkt weniger heftig darauf ein und bringt zwei Producte hervor, von denen das eine flüssig ist und einen, Nase und Augen sehr gefährlich reizenden Geruch hat, und das andere in feinen Nadeln anschiesst.

Der am wenigsten flüchtige öläbnliche Körper ist farblos, dickflüssig, riecht nach Zimmt, wird im Sieden nicht durch Alkali oder Schwefelsäure angegriffen, aber durch Salpetersäure oxydirt. Mit Chlor wechselt er Wasserstoff im Sonnenschein aus, und bildet einen festen, in Aether nicht auflöslichen Körper. Wird dieser mit einer Lösung von Kalihydrat destillirt, so entwickelt sich daraus ein blutrothes Oel, welches mit dem Wasser übergeht, und aus dem Kali fällen dann Säuren ein Harz aus, mit Entwickelung eines deutlichen Geruchs nach Phanolsäure (Carbolsäure).

Leimzucker. Glycin. Bekanntlich wird sowohl das leimgebende Gewebe als auch der Leim durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Kalihydrat in mehrere Körper verwandelt, von denen einer Leimzucker ist.

Die Aufmerksamkeit auf dieses Verwandlungsproduct ist durch die im vorigen Jahresberichte, S. 905, angeführte Entdeckung, dass sich die Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure in Benzoesäure und in Leimzucker verwandelt, erhöht worden. Die Analysen des letzteren von Boussingault und von Mulder

hatten verschiedene Resultate gegeben. Die Analyse desselben ist daher nun von mehreren wiederholt worden, nämlich von Mulder [1]), Laurent [2]) und Horsford [3]) mit völlig übereinstimmenden Resultaten. Der Leimzucker in krystallisirter Form besteht aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	8	32,036
Wasserstoff	20	6,653
Stickstoff	4	18,665
Sauerstoff	8	42,646.

Aber darin ist noch Wasser enthalten, und um die Quantität desselben zu erfahren, löste Mulder Kupferoxyd in einer Lösung von Leimzucker bis zur Sättigung auf, verdunstete die Lösung bis zur Krystallisation, trocknete die Krystalle bei + 140° und analysirte sie, wobei sie aus $2\dot{Cu} + C^8H^{16}N^4O^6$ zusammengesetzt gefunden wurden. Daraus folgt also, dass der krystallisirte Leimzucker 2 Atome Wasser enthält und also $2\dot{H} + C^8H^{16}N^4O^6$ ist.

Die Eigenschaft des Leimzuckers sich mit Säuren zu vereinigen, gleichwie auch mit Basen und Salzen, hat verhindert zu bemerken, welcher Klasse von Körpern derselbe vorzugsweise angehört. Die Vereinigung mit Basen deutete auf saure Eigenschaften hin, und seine bekannte Verbindung mit Salpetersäure und Bleioxyd liess vermuthen, dass die Verbindung mit Salpetersäure eine Doppelsäure sein könne. Aber Horsford, welcher unter Liebig's Leitung den Leimzucker einer ausführlicheren Untersuchung unterwarf, als bisher geschehen war, gerieth auf die Idee, ihn als eine organi-

1) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 294.
2) Das. S. 468.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX, 14.

sche Basis zu betrachten, und diese Idee zeigte sich bei den Versuchen als völlig richtig. In Bezug auf die 2 Atome Wasser oder Kupferoxyd, womit er sich vereinigt, betrachtet er ihn als aus $\dot{H} + C^4H^8N^2O^5$ zusammengesetzt. Aber wenn man seine Beschreibung der Salze desselben durchgeht, so zeigt es sich, dass diejenigen, welche nach dieser Formel neutralen Salzen entsprechen sollten, sehr sauer sind, und ausserdem selten mit der entsprechenden Quantität Säure verbunden erhalten werden, aber dagegen Salze mit einem deutlichen Ueberschuss an Säure bilden, welche Horsford sich nothgedrungen sieht, als basische zu betrachten, und daraus folgt, dass die eigentlich neutralen entweder nicht hervorgebracht oder als im Maximum basische betrachtet wurden. Es scheint also, dass er das Atomgewicht nur halb so gross berechnet hat, als es wirklich ist.

Er hat dem Leimzucker als Basis den Namen *Glycocoll* gegeben. Dieser Name ist nicht wohlklingend und hat ausserdem den Fehler, dass er nicht mit den Namen der übrigen Basen harmonirt. Er ist zusammengesetzt aus γλυκυς, süss, und κολλα, Leim. Da diese organische Base die einzige ist, welche süss schmeckt, so kann sie viel kürzer *Glycin* genannt werden, und diesen Namen werde ich anwenden. (Zwar kann dagegen die Einwendung gemacht werden, dass man in der französischen Nomenclatur die Beryllerde Glucine nennt. Aber dieser Name wird nicht in der germanischen Nomenclatur angewandt, wozu ich auch die schwedische rechne, und es ist ein für die Beryllerde aus einem fehlerhaften Grund gewählter Name, da kein anderes Oxyd von einem einfachen Radical den Namen nach dem Geschmack seiner Salze hat, und da die Salze von

Yttererde und Ceroxydul eben so süss schmecken, wie die Beryllerdesalze, und diese sind noch weniger süss als Bleisalze.

Horsford hat unter seiner Arbeit richtig geahnet, dass das Basische darin Ammoniak ist, aber er hat diese Idee nicht weiter verfolgt, da sie gerade in dem Laboratorium zu Giessen ihre ernstlichsten Widersacher gefunden hat.

In Bezug auf das nun Angeführte wird die Formel für das wasserfreie Glycin $\overline{NH}^5 + C^8H^{10}N^2O^6 = gl\text{Ak}$.

Horsford zieht es vor, den Leimzucker aus Hippursäure durch eine Weile fortgesetztes Kochen mit starker Salzsäure darzustellen. Die Flüssigkeit wird dann mit Wasser vermischt, wobei sich Benzoesäure abscheidet in Gestalt eines Oels, welches dann beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Aus der davon getrennten Flüssigkeit schiesst nach dem Verdunsten saures Glycinchlorammonium an. Man verdunstet den grössten Theil der Säure, löst in sehr wenig Wasser auf, setzt Ammoniak im Uebermaass hinzu und schlägt daraus das Glycin durch Alkohol nieder, welches dann durch Waschen mit Alkohol von Salmiak befreit wird. Die Hippursäure enthält nicht das Glycin, sondern dieses wird erst daraus gebildet. Durch **Stenhouse**'s Analyse des hippursauren Aethyloxyds, Jahresb. 1841, S. 472, ist es bekannt, dass das Atom der wasserfreien Säure aus $C^{18}H^{16}N^2O^5$ besteht. Zieht man davon 1 Atom Benzoesäure ab, so bleibt $C^4H^6N^2O^2$ übrig, was die Zusammensetzung von Fumaramid $= \overline{NH}^2 + C^4H^2O^2$ ist. **Horsford** betrachtet umgekehrt die Hippursäure als aus 1 Atom Fumarsäure und 1 Atom Benzamid zusammengesetzt. Das eine kann eben so viel wie

das andere bedeuten. Die Charaktere der Hippursäure deuten jedoch mehr auf eine gepaarte Benzoesäure, als auf eine gepaarte Fumarsäure hin.

Es sind zwei Atome Hippursäure erforderlich um 1 Atom Glycin zu bilden. Davon werden 2 Atome Benzoesäure frei, und anstatt der 2 Atome Chlorammonium und 2 Atome Fumarsäure, welche entstehen sollten, wenn der Paarling Fumaramid wäre, vereinigen sich die Bestandtheile von 2 Atomen des Paarlings mit 2 At. Wasser (das gebundene Wasser in Säuren) zu 1 Atom Glycin, welches dann mit dem Ueberschuss an Salzsäure saures Glycinchlorammonium bildet. Diese Umstände scheinen zu zeigen, dass der Paarling in der Hippursäure wohl weder Fumaramid noch Benzamid sein dürfte.

Die *Glycinsalze* krystallisiren und haben eine grosse Neigung sich mit einem Ueberschuss an Säure zu vereinigen.

Glycinchlorammonium. a) *Neutrales*, *gl*AmCl, wird erhalten, wenn man Salzsäure zu einer Lösung von Glycin setzt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das Salz schiesst regelmässig in vierseitigen Prismen an, welche zweiseitig zugespitzt sind, und welche sich nicht in der Luft verändern. Es schmeckt süss-sauer, zusammenziehend, ganz ähnlich dem Alaun. Es löst sich wenig in starkem Alkohol, mehr in wasserhaltigem, und wird aus beiden durch Aether niedergeschlagen.

Horsford gibt an, dass das Salz, welches sich aus der Lösung absetzt, nachdem Alkohol bis zur anfangenden Fällung hinzugesetzt worden ist, 1 Atom Krystallwasser enthält, dass aber das, welches bei der freiwilligen Verdunstung anschiesst, 2 Atome Wasser enthält.

b) *Saures*, *gl*Am€l + ĦCl + $2\dot{\text{Ħ}}$, schiesst aus einer gesättigten Lösung des vorhergehenden Salzes in warmer starker Salzsäure an. Es wird auch erhalten, wenn man die Lösung, worin die Hippursäure zersetzt worden ist, durch Verdunsten concentrirt. Es schiesst in langen platten, sehr glänzenden Prismen an, welche mit Alkohol gewaschen und zur Aufbewahrung in eine trockne Flasche gebracht werden. In der Luft zerfliesst es.

Horsford erwähnt auch eines Salzes mit einem geringeren Ueberschuss an Salzsäure, welches aus 3*gl*Am€l + Ħ€l bestehen soll, und welches erhalten wird, wenn man Salzsäuregas über Glycin in einer Temperatur von + 150° bis + 170° leitet, wobei sich ein wenig Wasser entwickelt und die Masse einen Stich ins Grüne annimmt. Dasselbe Salz soll auch erhalten werden, wenn das Salz aus einer Lösung anschiesst, welche nicht hinreichend sauer ist, um das mit Säure völlig übersättigte Salz geben zu können. In dem ersteren Falle soll das Salz 2 und in dem letzteren 4 Atome Wasser enthalten. Es ist sehr unsicher, ob sie nicht Gemenge sind.

Als er Glycin in mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol auflöste und die Lösung verdunstete, so bekam er feine prismatische Krystalle, welche in der Luft zerflossen, aber sich in Alkohol auflösten. Er betrachtet sie als eine Verbindung von Chloräthyl und Glycinchlorammonium.

Glycinchlorammonium-Platinchlorid. Horsford scheint von dem Unterschiede dieses Salzes und des Platinchlorid-Glycinammoniaks keine Kenntniss gehabt zu haben. Er vermischte eine Lösung von Glycin mit Platinchlorid, welches einen Ueberschuss an Säure enthielt, und tropfte wasserfreien Alkohol

hinzu, bis die Lösung sich zu trüben anfing, worauf er sie sich selbst überliess. Es setzten sich dann kleine, regelmässige, kirschrothe Krystalle ab, welche er jedoch richtig für das letztere von diesen Salzen betrachtete. Beim Verdunsten der abgegossenen Lösung im Exsiccator bekam er Gruppen von prismatischen Krystallen, welche in der Luft an der Oberfläche bleichten. Das rothe Salz liess 33,03 Procent Platin zurück.

Da man aus diesen Angaben keine recht klare Ansicht von der Beschaffenheit dieses Salzes erhält, so versuchte ich, wie sich das Platinchlorid in beiden Fällen verhält.

Eine Lösung von Glycinchlorammonium wurde mit neutralem Platinchlorid vermischt und verdunstet, wobei sich sichtbar Krystalle von Glycinchlorammonium absetzten, aber gelb durch ein leichter lösliches Platinsalz. Das Ganze wurde bei + 80° eingetrocknet und in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, wobei Glycinchlorammonium farblos ungelöst zurückblieb. Die Lösung wurde mit kleinen Quantitäten von gewöhnlichem (wasserhaltigem) Aether vermischt, wodurch ein weisser, pulverförmiger Niederschlag entstand, von überschüssigem Glycinchlorammonium, und darauf ein gelber in feinen Tropfen. Die Lösung wurde filtrirt, als der letztere sich zu zeigen anfing, und darauf mit Aether vermischt, bis die Farbe verschwunden war, wobei sich das Doppelsalz niederschlug in Gestalt eines dicken, dunkelgelben Syrups, welcher nach dem Abgiessen der Flüssigkeit beim Stehen in der Luft durch seine ganze Masse in Gruppen von feinen, concentrisch zusammen gewachsenen, gelben Nadeln anschoss, dem Wawellit höchst ähnlich. Dieser Körper ist Glycinammonium-Platinchlorid, leicht

löslich so wohl in Wasser als auch in wasserfreiem Alkohol. Das Salz enthält chemisch gebundenes Wasser, und eignet sich daher schwieriger zu einer Atomgewichts-Bestimmung.

Wurde dagegen eine Lösung von Glycin mit neutralem Platinchlorid vermischt, durch Verdunsten concentrirt, und dann mit Alkohol versetzt, so bekam ich nicht, wie Horsford, rothe Krystalle, sondern einige unregelmässige, nadelförmige Krystalle von schwarzer Farbe, welche ich als Zusetzungsproduct betrachtete. Aber sie lösten sich mit gelber Farbe wieder auf. Ich verdunstete dann alles zusammen in gelinder Wärme und erhielt eine weiche, gelbe extractähnliche Masse, worin sich keine Merkmahle von Krystallen zeigten. Als diese nach dem Austrocknen bei + 80° mit wasserfreiem Alkohol übergossen stehen blieben, so zog dieser einen Ueberschuss an Platinchlorid aus, und liess eine schwarze Masse zurück, welche sich nach dem Waschen und Trocknen in der Luft unverändert erhielt, beim Reiben in einem Mörser ein schön rothes Pulver bildete, sich leicht und mit gelber Farbe in Wasser auflöste und zu einer gelben Masse eintrocknete, welche wieder schwarz wurde, wenn wasserfreier Alkohol das chemisch gebundene Wasser daraus wegnahm. Dieser Körper ist Platinchlorid-Glycinammoniak, $Pt\,Cl^2 + gl\,Ak$, welches nach der Rechnung 31,47 Proc. Platin enthält. Es zeigt sich also, dass die rothen Krystalle, welche Horsford bekam, diese Verbindung gewesen sein müssen.

Schwefelsaures Glycin-Ammoniumoxyd. Er hat kein neutrales Salz mit Schwefelsäure hervorgebracht. Das *zweifachsaure Salz*, welches er für das neutrale ansah, glückte ihm nur einmal hervorzubringen.

Es schoss aus einer Lösung, welche durch Kochen des Glycins mit überschüssiger Säure erhalten worden war, in kurzen Prismen an, welche die Krystallform des Kupfervitriols hatten.

Ein anderes saures Salz, $3gl\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, wurde sonst bei seinen Versuchen immer erhalten, aber mit verschiedenen Wassergehalten.

Setzt man zu einer Lösung von Glycin in verdünntem Spiritus Schwefelsäure im Ueberschuss, so schiessen im Laufe von 24 Stunden daraus rechtwinklige Prismen an, deren Form immer dieselbe bleibt, wie gross der Ueberschuss an Säure auch sein mag. Das Salz schmeckt sauer und verändert sich nicht in der Luft. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	22,58	28	22,29
Wasserstoff	5,62	68	5,26
Stickstoff	13,31	12	13,00
Sauerstoff	34,03	28	34,69
Schwefelsäure	24,46	4	24,76

$= 3gl\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} + 6\dot{H}$.

Ausserdem bekam er das Salz mit noch anderen Wassergehalten, aber auf sehr unbestimmte Weise, und auch nicht eben so genau bestimmt.

Alle diese sauren Salze betrachtet Horsford, ungeachtet sie aus Lösungen mit einem grösseren oder geringeren Ueberschuss an Säure angeschossen waren, als basische, und er gerieth daher niemals auf den Gedanken, durch Sättigen der überschüssigen Säure mit Glycin das neutrale Salz hervorzubringen.

Ein anderes Salz mit Ueberschuss an Säure wird auf dieselbe Weise, wie das oben analysirte Salz bereitet, ohne eine andere Verschiedenheit in den Vorschriften, als dass das erstere aus einer Lösung in

verdünntem Spiritus und das letztere aus einer Lösung in warmem Spiritus erhalten wird, und ohne dass man begreift, warum es auch nicht ganz dasselbe sein soll.

Nachdem die Lösung in warmem Spiritus erkaltet ist, setzt man tropfenweise Schwefelsäure hinzu, und lässt sie dann 48 Stunden lang ruhig stehen, wobei das Salz in langen, dünnen, an den Enden gerade abgestumpften Prismen anschiesst. Zuweilen wird es in dünnen glänzenden Tafeln erhalten. Es schmeckt sauer, röthet Lackmuspapier, verändert sich nicht in der Luft und verliert bei + 100° nichts an Gewicht. Es ist in Wasser und in warmem Spiritus auflöslich, aber unlöslich in wasserfreiem Alkohol und in Aether. Er hat es analysirt und nach der Analyse will es scheinen, als wäre es zweifach-schwefelsaures Glycinammoniumoxyd ohne Krystallwasser $= gly\,\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. Aber die Analysen gaben übereinstimmend 5,42 bis 5,72 Proc. Wasserstoff, wiewohl die Formel nicht mehr als 3,764 Procent voraussetzt, und ohne dass im Uebrigen die Analyse zeigt, wie diese fast 2 Proc. Wasserstoff verwandt werden können.

Wenn man eine Lösung von Glycin mit Schwefelsäure vermischt, dann bis zur Syrupdicke verdunstet und mehrere Male nach einander verdunstet, so verwandelt sich das Ganze nach einer gewissen Fortsetzung in schöne Krystalle, welche nach dem Waschen mit Alkohol durch Kali Ammoniak entwickeln, und welche nach seiner Analyse ein Doppelsalz von 2 Atomen neutralem schwefelsauren Ammoniumoxyd und zweifach-schwefelsaurem Glycinammoniumoxyd mit Krystallwasser sind $= 2\dot{A}m\dddot{S}^2 + gl\dot{A}m\dddot{S}^2 + 3\dot{H}$ sind.

Durch Zersetzung eines sauren schwefelsauren

Glycinsalzes wurden ähnlich beschaffene Krystalle erhalten, aber wahrscheinlich nicht frei von einer Einmengung von unzersetztem Salze, weil sich das Resultat der Analyse nicht berechnen liess.

Mit saurem schwefelsauren Kali bildet das Glycin ein Doppelsalz, welches nach einem Zusatz von wenig Alkohol in Prismen anschiesst, und welches aus $\dot{K}\ddot{S} + gl\dot{A}m\ddot{S}$ besteht.

Er gibt an, dass er ein Salz aus Weinschwefelsäure und Glycin gefunden habe, welches nicht beschrieben worden ist, aber zum Beweis der Unbekanntschaft mit der Materie, welche den Gegenstand der Behandlung ausmacht, analysirte er es durch Fällung mit Chlorbarium, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstand, während dagegen, wenn das Präparat gewesen wäre, wofür er es annahm, kein Niederschlag hätte entstehen können.

Mit zweifach-chromsaurem Kali wurde ebenfalls ein Doppelsalz in Krystallen erhalten, welches aber bald nachher anfing Kohle (? vielleicht eine huminartige Verbindung) abzusetzen.

Er hat ferner *zweifach-saure Salze* hervorgebracht 1) mit *Oxalsäure*, deren Salz nach einem Zusatz von wenig Alkohol in schöneren Krystallen anschoss, als irgend ein anderes Glycinsalz; 2) Mit *Essigsäure*, deren Verbindung auf dieselbe Weise zum Anschiessen gebracht wird. (Bei der Analyse dieses Salzes berechnet er nur 1 Aequivalent Stickstoff auf 8 Atome Kohlenstoff). 3) Mit *Weinsäure*; das Salz derselben scheidet sich durch Alkohol in Gestalt von ölähnlichen Tropfen ab, welche in der Wärme zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknen. 4) Mit

Palmstearinsäure, welche ein in seideglänzenden Blättern krystallisirendes Salz bildet.

Mit *Benzoësäure* konnte dagegen kein Salz hervorgebracht werden.

Mit *zweifach-harnsaurem Ammoniak* bildet das Glycin, wenn man das Salz in einer warmen Glycinlösung auflöst, ein Doppelsalz, welches beim Erkalten in halbdurchsichtigen Nadeln anschiesst.

Er hat ausserdem gefunden, dass sich das Glycin leicht mit Salzen vereinigt und damit krystallisirt, besonders nach einem geringen Zusatz von Alkohol. Die meisten Verbindungen dieser Art enthalten 2 Atome Salz auf 1 Atom Glycin.

Die Verbindung mit *Chlorkalium* schiesst in feinen Nadeln an; die mit *Chlornatrium* wird schwieriger krystallisirt erhalten, weil sie in Alkohol zu leicht löslich ist. Die Verbindung mit Chlorbarium krystallisirt in schönen Prismen = $2Ba\bar{Cl} + gl\,Ak + 2\dot{H}$. Mit *salpetersaurem Kali* und *salpetersaurem Baryt*; mit *Zinnchlorid, salpetersaurem Zinkoxyd, salpetersaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd*; das letztere bildet regelmässige Krystalle, welche aus $2\dot{A}g\ddot{\ddot{N}} + gl\,Ak$ bestehen. Horsford berechnete den Wasserstoffgehalt des Glycins um 1 Aequivalent zu gering, und daher stimmte die Analyse nicht mit seiner Berechnung des Wasserstoffs, aber es zeigt sich daraus, dass das Resultat des Versuchs richtig war.

Das Glycin vereinigt sich auch mit Basen. Mit *Kali* gibt es lange feine Nadeln, welche mit Alkohol gewaschen werden können, aber in der Luft zerfliessen. Mit *Baryterde* wird ebenfalls eine krystallisirende Verbindung erhalten. Mit *Bleioxyd* bildet sich,

wenn man es in einer siedenden Glycinlösung auflöst, eine Verbindung, welche nach einem Zusatz von Alkohol bis zur anfangenden Trübung, in Prismen anschiesst, ähnlich denen von Quecksilbercyanid. Nach seiner Analyse, wenn diese richtig gedeutet wird, besteht sie aus $\dot{P}b\,gl\,Ak + \dot{P}b\,\dot{H}^2$. Die Verbindung mit *Kupferoxyd* schiesst in prächtig blauen Nadeln an, und die mit *Silberoxyd* in Prismen, ähnlich denen der Bleioxyd-Verbindung.

Durch Chlor wird das Glycin unbedeutend verwandelt. Die Base neutralisirt sich durch Salzsäure, während Ammonium entsteht und eine geringe Menge von Glycin in eine Säure verwandelt wird, welche nach dem Sättigen mit wenigem Ammoniak die Salze von Kalk und von Baryt fällt. Das Barytsalz wurde analysirt und aus $\dot{B}a + C^5H^6O^6$ zusammengesetzt gefunden, aber die Analyse gab für diese Formel zu wenig Wasserstoff und zu viel Kohlenstoff, so dass die Formel wahrscheinlich nicht richtig ist. Mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali soll man mehr von dieser Säure erhalten.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat im Ueberschuss nimmt das Glycin eine prächtig rothe Farbe an. Wird die Masse darauf zur Trockne abgeraucht, so entwickelt sich Ammoniak, und das Salz enthält dann Cyankalium und oxalsaures Kali.

Mit einem Multisulfuretum von Ammonium wurde ebenfalls ein Zersetzungs-Versuch gemacht, der aber kein deutliches Resultat gab.

Die organischen Basen aus dem Thierreiche machen fast eine eigenthümliche Klasse von diesen Basen für sich aus, wofür das Urenoxyd-Ammoniak (der Harnstoff) der Prototyp ist. Sie zeichnen sich

durch ihre Eigenschaft aus, sich mit Basen und Salzen, selbst mit alkalischen Basen, zu vereinigen.

Das elastische Gewebe.

Wir wissen, dass im thierischen Körper ein eigenthümliches elastisches Gewebe vorkommt, welches die mittlere faserige Haut der Arterien und z. B. das Ligamentum nuchae der Thiere ausmacht. Es ist von Tilanus [1]) untersucht worden, welcher gefunden hat, dass es durch Kochen nicht, wie Ehrenberg und Vogel meinen Angaben widersprechend behauptet haben, Leim gibt, und im Uebrigen hat er die Angaben bestätigt, welche ich über die chemischen Verhältnisse dieses Gewebes gemacht habe.

Zu seinen Versuchen wandte er hauptsächlich das Gewebe in dem Ligamentum nuchae an, nachdem es vorher mit grösster Sorgfalt vom Zellgewebe befreit worden war. Darauf wurde es durch Kochen mit Wasser und Behandeln mit Alkohol von den in diesen löslichen Stoffen befreit und bei + 130° getrocknet. Beim Verbrennen liess es 0,43 von 1 Procent Asche zurück, welche abgezogen wurde. Es gab (C = 76,437):

Kohlenstoff	54,39	54,81
Wasserstoff	7,28	7,24
Stickstoff	17,30	17,30
Schwefel	0,31	0,36
Sauerstoff	20,72	20,29.

Ob der Schwefel auf trocknem oder nassem Wege oxydirt wurde, ist nicht angegeben worden.

Wurde das Gewebe mit einer Lösung von 1 Theil Kali in 10 Th. Wasser einige Tage lang digerirt, um den Schwefel abzuscheiden, welcher sich auf diese Weise abscheiden lässt, darauf zur Entfernung des

1) Scheik. Onderzoek. III, 318.

Kali's mit Essigsäure behandelt, und dann durch Alkohol und Aether von Fett befreit, so wurde es nach dem Trocknen bei + 130° zusammengesetzt gefunden aus (C = 76,437):

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	55,19	55,55	55,65	52	55,88
Wasserstoff	7,05	7,17	7,41	80	7,02
Stickstoff	17,43	17,30	17,74	14	17,42
Sauerstoff	20,33	19,98	19,20	14	19,68.

Wird dieser Körper zu einem feinen Pulver geraspelt in Wasser aufgeschlämmt, dann Chlorgas hineingeleitet, bis das Wasser nach längerer Ruhe den Geruch nach Chlor behält, die Masse darauf ausgewaschen, zuerst mit Wasser und darauf mit Aether und Alkohol, und dann bei + 100° getrocknet, so erhält man einen chlorhaltigen Körper, zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	51,55	52	52,43
Wasserstoff	6,64	80	6,62
Stickstoff	15,94	14	16,67
Chlor	5,94	2	5,85
Sauerstoff	19,93	14	18,43.

Hier ist Chlor in die Verbindung eingetreten, ohne Wasserstoff ausgewechselt zu haben, ein Umstand, welcher, wenn er richtig beobachtet worden ist, Aufmerksamkeit verdient. Diese Umstände, so wie auch das Verhalten des elastischen Gewebes zu Säuren worin es auflöslich ist, ohne weder durch Alkalien noch durch Kaliumeisencyanür gefällt zu werden, zeigen hinreichend, dass die Zusammensetzung dieses Gewebes, J. Scherer's Vermuthung entgegen, keine proteinartige ist.

Tilanus fand, dass es in der Wärme von Kali-

hydrat aufgelöst werden kann, und dass Essigsäure einen Theil daraus wieder niederschlägt, welcher mit Alkohol gewaschen werden muss, weil er beim Waschen mit Wasser von diesen aufgelöst wird. Dieser Theil hat ebenfalls keine Protein-Natur, er löst sich in Säuren auf und wird ebenfalls nicht durch Kali und Kaliumeisencyanür gefällt. Die mit Essigsäure ausgefällte und filtrirte Flüssigkeit gibt mit Galläpfel-Infusion und mit Alkohol, aber nicht mit Kaliumeisencyanür, einen Niederschlag.

Tilanus [1]) hat ferner unter Mulder's Leitung das Horn untersucht in der Absicht zu erforschen, ob das Gewebe darin, wie Mehrere angenommen haben, dasselbe ist, wie in den Nägeln, der Oberhaut, dem Haar und dem Fischbein. Horn.

Ein farbloses Kuhhorn, wovon die äusserste Oberfläche abgeschabt worden war, wurde zu einem feinen Pulver geraspelt, dasselbe mit wenigem Wasser (bei einem 24stündigen Verweilen unter Wasser entwickelte sich Schwefelwasserstoff) ausgewaschen, darauf durch Behandeln mit Alkohol und Aether von Fett befreit, bei + 130° getrocknet und durch Verbrennen analysirt. Nach Abzug von 0,43 Proc. Asche wurde es bei 2 Analysen, welche ich von 5 angestellten hier aufnehme, und welche das Maximum und Minimum im Kohlenstoffgehalt gaben, zusammengesetzt gefunden aus (C = 76,437):

Kohlenstoff	50,80	50,94
Wasserstoff	6,77	6,65
Stickstoff	16,30	16,30
Schwefel	2,65	2,65
Sauerstoff	23,48	23,48.

---

1) Scheik. Onderz. III, 292.

Der Schwefelgehalt wurde durch Behandeln mit Salpetersäure und Ausfällen mit Chlorbarium bestimmt. In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit konnte, nachdem daraus die Baryterde mit Schwefelsäure ausgefällt worden war, keine Phosphorsäure entdeckt werden, dadurch, dass nach der gewöhnlichen Methode ein Eisenoxydsalz und dann Ammoniak zugesetzt wurden.

Diese Resultate berechnete er zu der Formel $C^{80}H^{128}N^{22}S^{2}O^{28}$, was aus $2(C^{40}H^{62}N^{10}SO^{14}) + NH^{2}$ zusammengesetzt sein kann, d. h. eine Verbindung von 2 Atomen schwefelhaltigem Bioxyprotein mit 1 Atom Amid, was auch nahe mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt.

Das Horn wurde ein Paar Tage lang mit schwacher Salzsäure behandelt und dann Chlorbarium in die Lösung getropft, welches einen schwachen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt gab, welcher 0,03 von 1 Proc. Schwefel entsprach, der unberücksichtigt bleiben konnte.

Das Verhalten des Horns zu chemischen Reagentien fand er mit denen übereinstimmend, welche ich nach meinen Versuchen in meinem Lehrbuche darüber angegeben habe.

Er liess eine grosse Menge von Horn mit einer Lösung von 1 Theil Kali in 29 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang stehen, wodurch ein grosser Theil davon aufgelöst wurde. Das Ungelöste wurde mit neuer Lauge übergossen und diese nach 24 Stunden wieder ab- und zu der ersten gegossen. Die Flüssigkeit wurde dann filtrirt. Sie gab beim Vermischen mit Essigsäure, bis das Alkali fast, aber nicht völlig gesättigt worden war, einen geringen Niederschlag, der nicht abfiltrirt werden

konnte. Daher wurde die trübe Flüssigkeit davon abgegossen, der Niederschlag zwischen Löschpapier ausgepresst und mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Er hatte alle Eigenschaften von Protein, aber zu einer Analyse war seine Quantität zu geringe.

Die davon abgegossene trübe Flüssigkeit wurde so lange mit Essigsäure vermischt, als sich dadurch noch ein Niederschlag bildete, welcher durch Filtriren abgeschieden werden konnte.

Er wurde mit Wasser gewaschen, so lange dieses sauer durchging, dann fing er an sich in dem Waschwasser aufzulösen, so dass sich dieses trübte, wenn es in die durchgegangene saure Flüssigkeit tropfte. Der Rückstand wurde ausgepresst, mit Alkohol und darauf mit Aether behandelt, bei + 130° getrocknet und analysirt. Er gab 0,059 von 1 Proc. Asche, und wurde zusammengesetzt gefunden (nach älteren Atomgewichten berechnet) aus:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,90	53,15	53,05	40	53,36
Wasserstoff	6,72	6,67	6,67	63	6,75
Stickstoff	15,97	16,53		10	15,45
Sauerstoff	24,41	23,65		14	24,44.

Es war also Bioxyprotein, wie schon van Laer und van Kerckhoff angegeben haben, und diese Analysen stimmen ganz mit denen überein, welche Scherer mit demselben Körper ausgeführt hat.

Wir haben S. 573 bemerkt, dass Protein, wenn seine Zusammensetzung nach richtigeren Atomgewichten berechnet wird, nur 60 Atome Wasserstoff enthält. Dasselbe gilt auch hier.

Tilanus gibt folgende Eigenschaften des Proteinbioxyds an: Es ist etwas löslich in Wasser, besonders in warmem, aber unlöslich in Alkohol und in

Aether. Von verdünnter Essigsäure wird es in der Wärme aufgelöst und nicht durch mehr hinzugefügte Essigsäure wieder gefällt. Wird die Lösung mit kaustischem Kali in kleinen Portionen nach einander vermischt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so scheidet es sich in seiner Zusammensetzung unverändert wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe auf und die Lösung wird durch Wasser gefällt. Verdünnte Schwefelsäure löst es in gelinder Wärme auf. Starke Salpetersäure löst es ebenfalls auf und die Lösung wird durch Wasser niedergeschlagen.

Die Lösung in verdünnter Salpetersäure gibt folgende Reactionen: *Kalihydrat* gibt einen weissen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Kali wieder auflöst. Ammoniak verhält sich eben so. *Schwefelsäure* gibt einen weissen Niederschlag, der sich in der Wäume schwierig auflöst und sich beim Erkalten wieder ausscheidet. *Salzsäure* verhält sich ungefähr auf dieselbe Weise. *Kaliumeisencyanür* gibt einen hellgelben, und *Kaliumeisencyanid* einen noch reichlicheren Niederschlag. *Zweifach-chromsaures Kali* gibt einen gelben, *Bleizucker* einen weissen, *Eisenvitriol* einen braunen, *essigsaures Kupferoxyd* einen grünen, *salpetersaures Quecksilberoxydul* und *Quecksilberchlorid* einen weissen, und *Platinchlorid* einen gelben Niederschlag. Sie wird auch durch *Gerbsäure* gefällt.

Eine andere grössere Quantität von dem geraspeltem Horn wurde 10 Stunden lang mit starkem Holzessig gekocht. Das geléeähnliche Ungelöste wurde durch ein leinenes Tuch abgeseiht und die Flüssigdann durch Papier filtrirt.

Die Flüssigkeit wurde bis nicht zur völligen Sät-

tigung der Säure mit Ammoniak vermischt, wodurch ein reichlicher Niederschlag entstand. Dieser wurde auf ein Filtrum genommen, mit Wasser so lange gewaschen bis dieses nicht mehr dadurch sauer wurde, darauf mit Alkohol gewaschen und zuletzt mit Aether ausgezogen. Er war dann nach dem Trocknen schneeweiss. Er enthielt 1½ Tausendtheil Asche und 0,63 Proc. Schwefel, welcher auf nassem Wege bestimmt wurde. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	51,36	51,25	40	51,45
Wasserstoff	6,59	6,46	64	6,72
Stickstoff	15,66	15,53	10	14,92
Schwefel	0,63			
Sauerstoff	25,76		16	26,93.

Tilanus nähert dieses der Zusnmmensetzung des Trioxproteins an, wovon es ein Hydrat sein würde. Aber er bemerkt, dass es sich davon in seinen Eigenschaften unterscheidet. Es ist z. B. unlöslich in Wasser, während sich Trioxyprotein darin auflöst.

In Essigsäure aufgelöst, zeigt es folgende Reactionen: Kali und Ammoniak scheiden es daraus ab, lösen es aber im Ueberschuss wieder auf. Schwefelsäure gibt einen Niederschlag, der sich in mehr Säure nicht wieder auflöst, welcher aber von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird. Salzsäure gibt einen Niederschlag, der sich in reinem Wasser auflöst. Salpetersäure gibt einen Niederschlag, der sich in einem grossen Ueberschuss der Säure wieder auflöst, aber durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen wird. Kaliumeisencyanür gibt einen weissen, und Kaliumeisencyanid einen grünen Niederschlag. Zweifach-chromsaures Kali verhält sich eben so. Bleizucker und Eisenchlorid fällen nichts, Quecksilber-

chlorid fällt wenig oder nichts. Platinchlorid gibt einen reichlichen Niederschlag. Durch Behandeln in Wasser mit Chlorgas bis zur völligen Sättigung und Auswaschen wurde ein Körper erhalten, der bei der Analyse einen Gehalt von 5,81 Proc. Chlor, 46,44 Proc. Kohlenstoff und 5,96 Proc. Wasserstoff enthielt, was er zu $C^{40}H^{62}N^{8}O^{17} + \ddot{C}l$ berechnet.

Diese Verbindung stiess nach längerer Aufbewahrung in einer verschlossenen Flasche beim Oeffnen derselben den Geruch nach chloriger Säure aus. Verdünntes kaustisches Ammoniak löste sie mit brauner Farbe auf, und diese Lösung gab mit Essigsäure einen reichlichen Niederschlag, welcher bei der Analyse 50,88 Proc. Kohlenstoff und 6,42 Proc. Wasserstoff gab.

Mit Benutzung der vorhandenen Analysen gibt er folgende Uebersicht von der Ungleichheit in der Zusammensetzung des Horns, Haars und Balenins:

	Horn		Haar		Balenin	
	Atome	Procente	Atome	Procente	Atome	Procente
Kohlenstoff	80	51,2	53	50,12	106	51,91
Wasserstoff	128	6,5	82	6,33	164	6,56
Stickstoff	22	16,0	16	17,52	28	15,88
Schwefel	2	3,2	2	4,99	3	3,87
Sauerstoff	28	22,1	17	21,03	34	21,78.

Stoffe von Säugethieren. Bibergeil.

Müller [1]) hat ein altes, hartes sibirisches Bibergeil untersucht, welches dem Ansehen nach völlig echt war. Es enthielt 40,65 Proc. kohlensauren Kalk, also diesen in grösserer Menge wie gewöhnlich, was er aber von dem Wasserverluste ableitet, wodurch der Gehalt an festen Stoffen vergrössert werden musste. Es enthielt ferner 45,83 Proc. löslicher, stark nach Bibergeil riechender Stoffe, 2,256 Proc. Fett,

1) Archiv d. Pharm. XLVI, 149.

welches durch Aether ausgezogen wurde, 1,8 Proc. in Wasser löslicher Stoffe, 8,13 Proc. in diesen Flüssigkeiten unlöslicher Körper.

Bezoare aus Lithofellinsäure.

Taylor[1]) hat Bezoare untersucht, welche Lithofellinsäure enthalten, und von denen er angibt, dass sie sich am meisten in dem Magen des Thiers finden sollen und zuweilen sehr gross werden. Er hat einen Bezoar gesehen, welcher 10 Zoll im Umkreise hatte, und er sucht darzulegen, dass sie nicht Producte von der Galle des Thiers sind, sondern von den Nahrungsstoffen desselben herrühren. Er vergleicht die Lithofellinsäure am nächsten mit Laurent's Pimarsäure. Wer jedoch Verwandlungsproducte der Galle behandelt hat, kann unmöglich verkennen, dass die Lithofellinsäure ein solches sei.

Alkohol liess ungefähr 2 Proc. von einem weichen kautschukähnlichen Körper zurück, welcher aber nicht Kautschuck war, indem er weder in Alkohol noch in Aether auflöslich war (Dyslysin?).

Man kann aus dem Alkohol einen grossen Theil von der Lithofellinsäure auskrystallisirt bekommen, und in der Lösung bleibt dann eine Portion von einem harzähnlichen Körper zurück, welcher nach den Verhältnissen, die er davon beschreibt, so viele Aehnlichkeit mit der Choloidinsäure. d. h. mit dem Gemenge von Bilifellinsäure und Bilicholinsäure, besitzt, dass man ihn dafür halten kann. Zur Begründung seiner Ansicht führt er an, dass er mit Flamme verbrennt und dabei keinen Geruch nach verbrannten Thierstoffen gibt. Es ist zu bedauern, dass er sich vorgenommen hatte, zu vertheidigen, *dass er nicht von der Galle herrühre*, weil er dadurch ab-

1) Phil. Mag. XXVIII, 192.

gehalten wurde zu prüfen, ***ob es sich so verhält oder nicht,*** was durch richtige vergleichende Versuche leicht zu erforschen steht. Er verwirft den Namen Lithofellinsäure und nennt sie dafür ***resino-bezoardic acid.***

Stoffe von Vögeln.
Vitellin im Ei.

E. H. v. Baumhauer[1]) hat eine ausführliche Untersuchung des Vitellins angestellt, d. h. des eiweissartigen Körpers, welcher im Eigelb enthalten ist, und wovon ich im vorigen Jahresberichte, S. 912, Gobly's Analyse anführte. v. Baumhauer fand, dass Vitellin, welches auf nassem Wege abgeschieden wurde, dadurch dass er das vom Weissen befreiete Eigelb mit Wasser zu einer Emulsion zerrieb, die Häute abfiltrirte, mit Alkohol coagulirte, dann mit Alkohol und darauf mit Aether auswusch, einen weissen Körper zurückliess, welcher 4,6 Proc. Asche enthielt, die keinen kohlensauren Kalk eingemengt enthielt, sondern ganz und gar von $2\dot{C}a^5\ddot{\overline{P}} + \dot{C}a^2\ddot{\overline{P}}$ ausgemacht wurde, also völlig wie in Knochen, und nicht bemerkenswerth reicher an Phosphorsäure erhalten wurde, wenn der freie Phosphor vor dem Brennen mit Salpetersäure oxydirt worden war. Mehrere Verbrennungs-Analysen stimmten mit höchst geringen Abweichungen mit dem folgenden Resultat überein.

Kohlenstoff	52,910
Wasserstoff	7,290
Stickstoff	16,430
Phosphor	0,765
Schwefel	0,444
Sauerstoff	28,131.

Um inzwischen diesen Körper so rein wie möglich zu bekommen, wurde er mit Essigsäure behan-

1) Scheik. Onderzoek. III, 272.

delt, worin er sich nicht eben so leicht auflöste, als wenn es eine Proteinverbindung wäre. Er wurde darin wohl geléeähnlich, aber es war dann ein mehrstündiges Kochen erforderlich, um völlig gelöst zu werden. Die Lösung wurde dann von dem noch Ungelösten abfiltrirt und mit Ammoniak gefällt, wobei es sich zeigte, dass sie eher ausgefällt war, als die Säure gesättigt worden war, was daher auch vermieden wurde. Der Niederschlag war weiss mit einem Stich ins Gelbe. Er wurde mit Wasser ausgewaschen, welches, als die freie Säure und das Ammoniumoxydsalz entfernt worden war, anfing trübe durchzugehen, weshalb er zuletzt mit Alkohol ausgewaschen, dann mit Aether behandelt und nun bei + 120° getrocknet wurde. Der grösseren Sicherheit wegen wurden 4 besondere Bereitungen ausgeführt und die Producte analysirt, welche übereinstimmende Resultate gaben:

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,51	52,82	52,84	320	53,06
Wasserstoff	7,03	7,10	7,14	504	6,95
Stickstoff	15,63	15,43	15,36	80	15,66
Schwefel	0,47	0,34	0,44	1	0,44
Sauerstoff	24,36	24,31	24,22	108	23,89.

Die grosse Anzahl von einfachen Atomen vertheilt er so, dass er eine Verbindung von 8 Atomen Proteinprotoxyd mit 4 Atomen Wasser und 1 Atom Schwefel annimmt $= 8(C^{40}H^{62}N^{10}O^{15}) + 4\dot{H} + S$. Phosphor wurde nicht darin gefunden. Die supponirte Zusammensetzung wird wohl schwerlich die richtige sein. Die Bestimmung des Schwefels auf trocknem Wege wird wahrscheinlich einen grösseren Schwefelgehalt darlegen, und ausführlichere Versuche werden zeigen, dass hier vielleicht zwei Stoffe gemengt oder

verbunden sind, deren einem der Schwefel angehört, die höhere Anzahl von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen aber dem zweiten. In einem so schwierigen Gegenstande, wie diesem, zu richtigen Ansichten zu gelangen, ist nicht so leicht, und sicher müssen noch mehrere Entdeckungen vorangehen, ehe jene mit grösserer Zuverlässigkeit aufgestellt werden können. Inzwischen ist es immer ein grosser Vortheil, gute und sichere Analysen zu haben.

Der aus Essigsäure gefällte Körper vom Vitellin besitzt folgende Eigenschaften: Er ist fast ganz unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, aber er schlämmt sich leicht in reinem Wasser auf und geht durchs Filtrum. In Essigsäure quillt er zu einer Gallert auf und löst sich dann, wenn man die Masse verdünnt erhitzt. Er löst sich in der Wärme in verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgelöst und die Lösung durch Wasser getrübt. Starke Salpetersäure löst ihn mit gelber Farbe auf, welche in der Wärme orangegelb und beim Sättigen mit Ammoniak noch gelber wird.

Seine Lösung in Essigsäure wird weder durch Alkohol noch durch folgende Reagentien gefällt: Gerbsäure, Phosphorsäure, schwefelsaures Eisenoxyd, Alaun, schwefelsaures Zinnoxydul, Zinnchlorür, schwefelsaures Kupferoxyd, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd. Dagegen wird sie gefällt: durch Kalihydrat und der Niederschlag löst sich in überschüssigem Kali auf; durch Ammoniak und der Niederschlag löst sich fast gar nicht im Ueberschuss; Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid geben gelbe Fällungen.

Mineralsäuren bringen Fällungen hervor, die sich wieder auflösen, wenn man mehr Säure hinzusetzt.

Basisches essigsaures Bleioxyd gibt einen reichlichen und das neutrale Salz einen sehr geringen Niederschlag. Zweifach-chromsaures Kali gibt einen gelben Niederschlag, Platinchlorid eben so. Salpetersaures Quecksilber fällt weiss, und Chlorgas scheidet weisse Flocken ab, die im Sieden zusammenbacken, und sich schwierig in Ammoniak auflösen.

Diese Reactionen weichen sehr von denen des Proteins ab, aber dagegen stimmen sie sehr gut mit denen des Bioxyproteins überein.

Kodweiss[1]) hat darzulegen gesucht, dass im Eieröl auch talgsaures Lipyloxyd enthalten ist, welches Gobley nicht unter den Bestandtheilen angegeben hat.

Milchzucker im Hühnerei.

Winckler[2]) untersuchte das Weisse in zwei Hühnereiern, welches nach dem gewöhnlichen Kochen ungewöhnlich dünn war, wie dieses zuweilen bei älteren Eiern der Fall ist. Es wurde völlig coagulirt, zerkleinert und mit Wasser ausgezogen, worauf dieses beim Verdunsten 8 Gran Milchzucker zurückliess.

Bebrüten des Eis.

Prevost und Morin[3]) haben eine sehr interessante Untersuchung über die Veränderungen angestellt, welche das Ei während des Bebrütens erleidet; die Resultate fallen jedoch so ganz und gar in das Bereich der Physiologie, dass ich hier nur auf die Abhandlung verweisen kann.

Xanthin, Guanin.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 920, Unger's Untersuchungen über das Verhalten des von ihm aus dem Guano ausgezogenen Xanthins zu Säuren an. Er hat diese Untersuchung weiter ausgeführt[4])

1) Ann. der Chem. und Pharm. LIX, 261.
2) Buchn. Repert. Z. R XLII, 46.
3) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 249. 321.
4) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 58.

und nun gefunden, dass es eine organische Basis ist, deren Namen er in *Guanin* umändert. Die dahin gehörenden Thatsachen sind fast ganz dieselben, wie die im vorigen Jahresberichte angegebenen.

Das Guanin besteht aus $C^{10}H^{10}N^{10}O^{2} = NH^{3} + C^{10}H^{4}N^{8}O^{2} = guAk$. Es zeichnet sich durch einen grossen Gehalt an Stickstoff in dem Paarling aus, worin es Thein und Theobromin übertrifft. Gleichwie die Salze dieser haben auch die des Guanins die Eigenschaft, dass sie leicht durch Wasser zersetzt werden, die Base abscheiden und ein saures Salz in der Auflösung zurücklassen.

Guansäure. Unger [1]) hat ferner gefunden, dass Guanin durch Salzsäure und chlorsaures Kali in eine neue Säure verwandelt werden kann, welche er als einen höheren Oxydationsgrad von dem Radical der Lithensäure betrachtet, und welche er daher *Ueberharnsäure* nennt, die wir aber *Guansäure* nennen wollen, weil wir keine Sicherheit dafür haben, dass sie ein höheres Oxyd von demselben Körper ist, welcher mit Sauerstoff verbunden die Lithensäure bildet. Isomerisch und identisch ist keineswegs einerlei.

3 Theile Guanin werden genau mit 5 Th. chlorsaurem Kali vermischt, darauf 25 Th. Wasser und dann 30 Th. Salzsäure hinzugesetzt. Dabei bildet sich zuerst Guaninchlorammonium, dann wird die Masse fest und nun löst sich diese allmälig unter Entwickelung von chloriger Säure auf, wobei das Gemische bei + 25° erhalten werden muss. Nach 24 Stunden ist dann die Guansäure daraus angeschossen. Die Krystalle sind roth. Man löst sie in Am-

1) Ann. d. Chem. u. Phys. LIX, 69.

moniak, welches mit einer grösseren Menge heissen Wassers vermischt worden ist, auf, setzt salpetersaures Silberoxyd hinzu, übersättigt das Ammoniak in der noch heissen Flüssigkeit mit Salpetersäure und filtrirt, wobei der Farbstoff mit Silberoxyd auf dem Filtrum zurückbleibt, so dass die Säure beim Erkalten aus der abfiltrirten Flüssigkeit farblos anschiesst. Von dem Guanin erhält man ungefähr 8 Proc. Säure.

Diese Säure krystallisirt in kurzen, rhombischen, zuweilen federähnlich vereinigten Prismen, ist farblos, glänzend, geruch- und geschmacklos, wird bei der trocknen Destillation zersetzt, wobei sie viel Wasserhaltige Cyansäure gibt und eine schwer verbrennliche Kohle zurücklässt. Sie röthet Lackmus, löst sich wenig in kaltem Wasser, aber leicht in Ammoniak und fixen Alkalien.

Er fand 31,12 Proc. Kohlenstoff und 2,60 Proc. Wasserstoff, und beim Verbrennen mit Kupferoxyd wurden Kohlensäuregas und Stickgas in dem Verhältniss wie 10:4 erhalten, wonach er die Zusammensetzung derselben zu $C^{10}H^{8}N^{8}O^{7} + 2\dot{H}$ berechnet, was 2 Atomen von dem Radical der Lithensäure mit 7 Atomen Sauerstoff entspricht $= 2(C^{5}H^{4}N^{4}) + 7O$. Die Guansäure ist eine schwache Säure. Sie schiesst beim Verdunsten ihrer Auflösung in Ammoniak wieder an. Ihre Salze von Baryt und Kalk sind in Wasser auflöslich. Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der sich im Tageslichte nicht schwärzt, welcher aber schwierig 2 Mal auf einerlei Verbindungspunkt erhalten wird.

Bereitung der Lithensäure aus Guano.

Bensch [1]) schreibt zur Reinigung der Lithensäure aus Guano vor, dass man diesen mit Pottasche und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LVIII, 206.

Kalkhydrat mehrere Stunden lang kocht, die erkaltete Flüssigkeit durch einen Spitzbeutel filtrirt und unter Umrühren verdunstet, bis sie anfängt zu einem Brei zu erstarren, den man nach dem Erkalten zwischen Leinwand auspresst. Der ausgepresste Kuchen wird mit Wasser zerrührt und mit roher Salzsäure übersättigt. Die ungelöst bleibende Lithensäure wird dann ausgewaschen. Sie ist noch gefärbt und wird daher wieder in Kali aufgelöst, die Lösung zu einem Brei eingekocht und dieser ausgepresst. Der ausgepresste Kuchen wird mit seinem doppelten Volum Wasser unter fortwährendem Umrühren gekocht, die Masse ausgepresst, und dieses noch 3 Mal oder 4 Mal wiederholt, bis das lithensaure Kali, wenn man es in Kalilauge auflöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt, eine farblose Säure gibt. Die ausgepressten Mutterlaugen werden eingekocht, bis sie zu einem Brei erstarren, den man auf ähnliche Weise behandelt. Man erhält jedoch auf diese Weise aus dem Guano nicht mehr als $2\frac{1}{4}$ Proc. reiner Lithensäure.

Stoffe von Fischen. Oleum jecoris Aselli.

Als Prüfung des Leberthrans (Oleum jecoris aselli) auf Echtheit hat Boudard[1]) angegeben, dass von rauchender Salpetersäure, wenn man sie in echten Leberthran tropft, sich jeder Tropfen mit einer Aureola von rother Farbe umgibt, die bald nachher in Rosenroth übergeht, was sich nicht in einem mit anderen Fischölen verfälschtem Thran zeigt. Diese Farbe ist ohne Zweifel ein Product der Einwirkung von der Salpetersäure auf den Farbstoff der Galle, welche, wie de Jongh gezeigt hat, in diesem Oel enthalten ist. Chevalier führt jedoch dabei an, dass das Oel aus einer frischen Dorschleber, welches

1) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II. 695.

Aether daraus auszieht, dieses Verhalten nicht zeigt. Dieses beweist aber nichts mehr, als dass der Körper, welcher sich durch die Salpetersäure roth färbt, nicht in dem Oel enthalten ist, welches durch Aether ausgezogen wird, worin im Uebrigen nicht die Methode besteht, nach welcher man dieses Oel bereitet.

Stoffe von Insecten. Lithensäure in den Excrementen der Insecten.

J. Davy[1]) hat in dem Koth einer grossen Anzahl der von ihm untersuchten Insecten Lithensäure gefunden. Die Insecten gehörten mehreren verschiedenen Klassen an. Dagegen fand er in dem Koth von Spinnen keine Lithensäure, sondern anstatt dessen einen Körper, welcher alle Eigenschaften von Xanthic oxide besass.

Neuer Körper in der Cochenille.

Warren de la Rue[2]) hat in der Cochenille einen neuen krystallisirenden Körper gefunden, welcher auf folgende Weise erhalten werden soll: Nachdem aus einer Infusion von Cochenille der Farbstoff abgeschieden worden ist, wird die Mutterlauge zur Syrupdicke verdunstet, worauf sich daraus weisse kreideähnliche Körner absetzen, die auf einem warm gehaltenen Filtrum gesammelt und, nachdem das Liquidum davon abgetropft ist, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen werden. Darauf werden sie in siedendem Wasser aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und umkrystallisirt. War die Lösung hinreichend concentrirt, so erstarrt sie zu einer Masse von feinen Krystallen, die sich nach dem Ablaufen der Flüssigkeit papierähnlich zusammenlegen und dann Seideglanz haben. Warren vergleicht sie mit dem krystallisirenden Körper, welchen Liebig aus Casein mit Kali (S. 638) erhalten hat, aber die Zusammen-

---

1) Edinb. new Phil. Journ. XL, 231. 335.
2) Phil. Mag. XXIX, 145.

setzung ist = $C^{18}H^{22}N^{2}O^{6}$; dessen ungeachtet zeigte dieser Körper bei einer Vergleichung vollkommen ähnliche physische Eigenschaften.

Er ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber bedeutend löslicher in siedendem. Er löst sich auch in Ammoniak auf, schiesst aber frei von Ammoniak daraus wieder an. Von Säuren wird er ebenfalls aufgelöst. Die Cochenille enthält davon nicht mehr als $\frac{1}{8}$ Procent.

Verfälschte Cochenille.

Guibourt[1]) hat gezeigt, dass im Handel eine verfälschte Cochenille vorkommt, welche, nachdem der Farbstoff ausgezogen und angewandt worden ist, aller Wahrscheinlichkeit nach in eine starke Lösung von Campechenholz eingetränkt und nach dem Herausnehmen halb trocken mit Talkpulver geschüttelt wurde, um ihr den gewöhnlichen weissen Ueberzug zu ertheilen.

Stoffe von Weichthieren. Schnecken.

Braconnot[2]) hat die Schnecken (Limax) untersucht. Der Schleim welcher sie aussen umgibt, ist hauptsächlich der Gegenstand seiner Untersuchung gewesen. Seine Verhältnisse sind denen des Luftröhrenschleims, welchen Scherer untersucht hat (S. 640) höchst ähnlich, aber er zeigt auch bestimmte Verschiedenheiten. Dieser Schleim reagirt alkalisch und löst sich in vielem Wasser durch Schütteln zu einem dickflüssigen Liquidum auf. Diese Lösung wird nicht im Sieden coagulirt, so wie auch nicht durch Säuren, Galläpfelinfusion und durch Metallsalze gefällt. Wird der Schleim in gelinder Wärme eingetrocknet und dann mit Wasser übergossen, so nimmt er zuerst seine schleimige und durchsichtige Beschaffen-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. IX, 109.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 313.

heit wieder an, und darauf löst er sich in mehr Wasser wieder auf. Diese Eigenschaft verliert er, wenn man ihn einer Temperatnr von + 100° aussetzt. Er liefert viele Asche, welche kohlensauren Kalk, kohlensaures Kali, schwefelsaures Kali und Chlorkalium enthält. Die Destillations-Producte enthalten Ammoniak. Von Alkalien und Kalkwasser wird er in grösserer Menge aufgelöst als von Wasser. Die Lösung sowohl in Wasser als auch in Alkali verändert sich ziemlich rasch in der Luft, und dann ist er nicht mehr fällbar durch Säuren, so wie er auch beim Verdunsten keinen Schleim mehr bildet. Eine Lösung in so wenig Wasser, dass sie keinen Schleim mehr bildete, wurde 3 Tage lang in der Luft stehen gelassen; sie wurde dabei dünnflüssig und coagulirte nun im Sieden zu einer Masse, welche ganz wie Eiweiss aussah.

Die Schnecken sterben, wenn man sie in ein schwach alkalisches Wasser eintaucht, rasch und werden darin durchsichtig, so dass man das ganze innere Gebäude des Thiers sehen hann, welches eine unzählige Menge von kleinen weissen Muskeln zeigt, und bald darauf ist das Thier in denselben klaren und farblosen Schleim verwandelt, welchen es an seiner Oberfläche ausschwitzt. Noch rascher geschieht dieses beim Kochen mit alkalisch gemachtem Wasser. Beim Kochen in reinen Wasser zieht sich der Körper der Schnecke zusammen, aber er löst sich nicht auf.

Wird das reine Wasser, womit die Schnecken gekocht worden sind, im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit kleinen Portionen Wassers nach einander behandelt, um die in Wasser leicht löslichen Stoffe auszuziehen, so bleibt ein Gemenge von Schleim und einem neuen Thierstoff zu- Limacin.

rück, welchen Braconnot *Limacin* nennt. Man löst den Rückstand in siedendem Wasser und filtrirt durch einen Trichter, welcher mit siedendem Wasser umgeben ist und bedeckt erhalten wird. damit das Filtriren langsam geschieht. Beim Erkalten setzt sich das Limacin in Gestalt einer weissen Masse ab, welche nach dem Trocknen erdig ist und sich zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben lässt. Es wird noch einmal in siedendem Wasser aufgelöst und scheidet sich beim Erkalten in weissen Flocken wieder daraus ab. Die Mutterlauge lässt beim Verdunsten noch etwas zurück, aber weniger rein, jedoch erdig. Es ist etwas löslich in kaltem Wasser, völlig neutral, auch in siedendem Alkohol löslich und bleibt nach dessen Verdunstung erdig zurück. Von Salzsäure wird es aufgelöst, ohne dadurch blau zu werden, und man kann die Säure davon abdunsten. In Wasser, welches ein wenig Alkali enthält, löst es sich sehr leicht auf, selbst in Kalkwasser; durch Säuren wird es daraus niedergeschlagen und in einem Ueberschuss derselben wieder aufgelöst. Die Lösung schwärzt, wenn man sie in einem silbernen Gefässe kocht, das Silber nicht. Die Lösung in Wasser wird gefällt: durch Gerbsäure, essigsaures Manganoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und Quecksilberchlorid, aber sie wird nicht durch oxalsaures Ammoniak getrübt. Es gibt Ammoniak bei der trocknen Destillation und fault im feuchten Zustande, wie andere Thierstoffe.

Braconnot analysirte die Schnecken und fand darin:

Schleim von der eigenthümlichen Art	8,33
In Wasser lösliche aber in Alkohol unlösliche Stoffe	1,18
Limacin	unbestimmte Quantität
In Wasser und in Alkohol lösliche Stoffe	0,77
Grünes Fett, flüssiges Oel	0,15
Kalisalz von einer organischen Säure	Unbestimmt
Kohlensaures Kali	0,02
Chlorkalium und Chlornatrium	0,18
Schwefelsaures Kali	0,11
Kohlensauren Kalk	2,64
Phosphorsauren Kalk	0,67
Talkerde	0,23
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,05
Manganoxyd	0,01
Kieselsäure	0,01
Wasser	84,60
	98,95

Pflanzen-Cellulose in Weichthieren.

In der Arbeit, welche von Schmidt über die Gewebe der Weichthiere im vorigen Jahresberichte, S. 912, angeführt wurde, und deren eigentlicher rein physiologischer Endzweck die Aufnahme der speciellen Resultate verhinderte, hatte derselbe einen physiologisch sehr wichtigen Umstand dargelegt, nämlich dass bei mehreren von diesen niederen Thierklassen ein Zellgewebe vorkommt, welches keinen Stickstoff enthält und mit dem vegetabilischen Zellgewebe identisch ist. Die Richtigkeit dieses wenig erwarteten Umstandes ist von Löwig und Kölliker dargelegt worden, welche dieses Zellgewebe zusammengesetzt fanden aus:

	Schmidt	Löwig und Kölliker	
Kohlenstoff	46,19	43,40	43,20
Wasserstoff	6,63	5,68	6,16
Sauerstoff	47,18	51,32	50,64.

Die Analysen der letzteren stimmen in Bestreff des Kohlenstoffgehalts näher mit dem Pflanzenzellgewebe überein, wie die von Schmidt.

Schmidt [1]) hat, ungeachtet die letzteren richtig angeführt haben, dass die Entdeckung ihm angehört, es sehr übelgenommen, dass man seine Angabe als der Bestätigung bedürftig angesehen habe, er, welcher Physiologie bei Wagner und Chemie in dem Laboratorium zu Giessen studirt hätte. Es sieht jedoch, wenn Löwig's und Kölliker's Analysen die richtigen sind, was sie seien müssen, im Fall das in Rede stehende thierische Zellgewebe mit dem vegetabilischen identisch sein soll, so aus, als bedürften Schmidt's Versuche auch einer Berichtigung.

Korallen. Silliman d. J. [2]) hat eine ausführliche Untersuchung über die Zusammensetzung der Korallen ausgeführt. Das allgemeine Resultat derselben besteht darin, dass sie 3 bis 5 Procent von einem organischen Bindemittel enthalten, aber die Madreporen 5 bis 6½ Proc. Der übrige Theil ist kohlensaurer Kalk, welcher ¼ bis 2 Proc. vom Gewicht der Korallen an phosphorsauren Erden und Fluorüren enthalten kann. Diese wurden theils mit Kalkwasser und theils mit kaustischem Ammoniak ausgefällt und dann analysirt. Mehrere angestellte Analysen zeigen, dass sie nicht gleich gemengt sind. Ich will hier eine derselben als Beispiel anführen:

Kieselsäure	22,00
Kalkerde	13,03
Talkerde	7,66
Fluorcalcium	7,83
Fluormagnesium	12,48
Phosphorsaure Talkerde	2,70
Thonerde, eisenhaltig	16,00
Eisenoxyd	18,30.

Es ist also klar, dass diese Gebilde auch basi-

---

1) Journ. f. pract. Ch. XXXVIII, 433.

2) Edinb. new Phil. Journ. XL. 243.

sche Doppelsilicate von Kalkerde, Talkerde und Thonerde enthalten. Der organische Körper enthält ein ranziges Fett, welches sich wenig in Alkohol, aber leicht in Aether auflöst. Was im Uebrigen das organische Bindemittel war, wurde nicht genauer untersucht.

Millon [1]) hat durch Versuche an Hunden dargelegt, dass Antimon nach dem Gebrauche antimonhaltiger Heilmittel lange Zeit im Körper zurückgehalten wird. Ein Hund, welcher 6 Wochen nach der unterbrochenen Anwendung des Antimon-Mittels untersucht wurde, enthielt noch eine bedeutende Quantität Antimon im Körper, besonders in der Leber, dem Fett und in den Knochen. *Krankheits-Producte.*

Osswald [2]) hat den Inhalt einer Struma von einer 30 jährigen Frau analysirt und darin gefunden: Struma.

Cholesterin	40,0
Fett löslich in Aether	30,0
Albumin und Fibrin	28,0
Neutralen phosphorsauren Kalk	0,5
	98,5.

v. Bibra [3]) hat eine interessante Untersuchung über cariöse Knochen ausgeführt. Aus dieser Untersuchung folgt, dass das Cariöse löslich und weggeführt wird, dass aber der noch übrige Theil seine Natur behalten hat und die chemische Zusammensetzung des Knochenknorpels unverändert geblieben ist. Die Knochenerde wird in einem grösseren Verhältniss weggeführt als der Knorpel, und in den Knochen, welche von Knochenfrass ergriffen sind, hat sich mehr Fett als in gesunden angesammelt. Knochenfrass.

1) Revue scient. et industr. XXVI, 36.
2) Archiv d. Pharm. XLVI, 263.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. LVII, 356.

M. Schulze [1]) hat ein bei Nicrosis angesondertes Knochenstück analysirt, und die Resultate bestätigen das Angeführte.

Speichelsteine. Derselbe [2]) hat ferner Speichelsteine vom Pferd und Ochsen analysirt. Nro. 1 hatte sich im Ductus stenonianus bei einem Pferde, Nro. 2 in demselben Organ eines Ochsens, und Nro. 3 im Ductus Wirsungi anuo eines Ochsens gebildet.

	Nro 1	Nro 2	Nro 3
Kohlensaure Kalkerde	83,519	83,197	91,65
Phosphorsaure Kalkerde	7,972	5,840	—
Kohlensaure Talkerde	1,243	4,406	4,15
Organischer Stoff	6,164	2,248	3,00
Wasser	1,102	4,309	1,20

Harnsteine. Bley [3]) hat einen Harnstein von einer Frau analysirt, welcher bestand aus:

Albumin	10,00
Fett	5,00
Kohlensaurer Kalkerde	25,00
Kohlensaurer Talkerde	20,74
Oxalsaure Kalkerde	15,00
Harnsaurem Natron	2,50
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	15,00
Blasenschleim und Verlust	6,76.

Schaffer [4]) hat einen Blasenstein analysirt, welcher Cystin enthielt und bestand aus:

Cystin	9,90
Lithensäure	71,03
Lithensaurem Ammoniumoxyd	11,14
Phosphorsaurem Kalk	1,86
Phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde	3,80
Fett	1,90
Wasser	0,91
	100,54.

1) Journ. f. pract. Chem. XXXIX, 25.
2) Das. S. 29.
3) Archiv d. Pharm. XLVII, 171.
4) Jahrb. für pract. Pharm. XII, 158.

Landerer [1]) hat einen Harnstein von einem Pelikan analysirt, welcher bestand aus:

Lithensäure, ammoniakhaltiger	81
Knochenerde	3
Kohlensaurer Kalkerde	8
Gelbem Fett	2
Alkohol- und Wasserextract	2
Chlorüren	4.

Das Zusammen-Vorkommen von freier Lithensäure und kohlensaurer Kalkerde ist ungewöhnlich. Vermuthlich war die Lithensäure zweifach-lithensaures Ammoniumoxyd.

Entdeckung geringer Quantitäten von Zucker im Harn.

van den Broek [2]) hat die angegebenen Entdeckungsmethoden des Zuckers im Harn geprüft und hat sie sämmtlich zur Entdeckung geringer Quantitäten unzuverlässig gefunden, weil der Harn Bestandtheile enthält, welche ähnliche Reactionen wie Zucker verursachen.

Trommer's Methode, welche in der Reduction von Kupferoxydhydrat zu Oxydul besteht, gibt mit zuckerfreiem Harn nach ½ stündigem Kochen gelbes Oxydul. Nach Runge's Verfahren durch Verdunsten mit Schwefelsäure wird gesunder Harn ähnlich braun, wie ein etwas zuckerhaltiger. Die Gährungsprobe gab auch mit gesundem Harn eine deutliche Entwickelung von Kohlensäure, welche von der Hefe gekommen sein mag, aber wie ist die Kohlensäure aus dieser Quelle von der einer geringen Quantität Zucker zu unterscheiden? Moore's und Hiller's Probe, nach welcher man das Alkoholextract mit Kalilauge kocht, brachte mit zuckerfreiem Harn eine zwar nicht eben so braune Färbung hervor, als wie mit schwach

---

1) Buchn. Rep. XLII, 53.

2) Scheik. Onderzoek. III, 492, und daraus im Journ. f. pract. Chemie XXXIX, 359.

zuckerhaltigem, aber der Syrupgeruch, welcher durch einen Zusatz von Salpetersäure entstehen soll, konnte nicht unterschieden werden.

Pettenkofer's Probe mit Schwefelsäure und Galle, welche dann eine blaue oder violette Farbe hervorbringen, gab dieselbe Färbung mit dem zuckerfreien Alkoholextract des Harns, woraus also folgt, dass uns noch ein zuverlässiges Reagens zur Entdeckung geringer Quantitäten von Zucker im Harn fehlt.

Aufbewahrung von Thierstoffen.

Auf den Anatomie-Sälen in Paris werden Leichen zu Dissectionen für die Studenten durch Einspritzen einer Lösung von schwefligsaurem Natron in die Pulsadern praeparirt. Dadurch wird bewirkt, dass sich die Leichen längere Zeit halten, aber doch nicht Fäulniss der entblössten Theile während eines länger dauernden Präparirens verhindert. Diesem Uebelstand hilft Sucquet[1]) dadurch ab, dass diese Theile in Chlorzink eingeweicht werden, welches ein zerfliessliches Salz ist. Hat die Fäulniss schon angefangen, so wird sie dadurch sogleich gehemmt.

Cotterau d. J.[2]) empfiehlt Thiere, welche zu wissenschaftlichen Endzwecken aufbewahrt werden sollen, in eine starke, mit Kalk gesättigte Lösung von Zucker zu legen. Dieses muss jedoch den Uebelstand haben, dass das eigenthümliche kohlensaure Kalksalz, welches in einer solchen Lösung gebildet wird, mit der Zeit auf dem Praeparate auskrystallisirt.

1) Revue scientif. et industr. XXV, 280.
2) Journ. de Ch. med. 3 Ser. II, 593.

Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie;

nach **Berzelius'** Tode

fortgesetzt von

L. Svanberg.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1848.

Achtundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1849.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

Pflanzenchemie.

Seite

Thierchemie.

Unorganische Chemie.

Allgemeine physicalisch-chemische Verhältnisse. Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Pierre [1]) hat die Ausdehnung untersucht, welche die folgenden Chlorüre, Bromüre und Jodüre durch Wärme erleiden:

		Siedepunkt.	Spec. Gewicht.
Phosphorsuperchlorür	(PCl^3)	+ 78°,34	1,61616 bei 0°
Phosphorsuperbromür	(PBr^3)	175°,3	2,92489 —
Arseniksuperchlorür	($AsCl^3$)	133°,81	2,20495 —
Zinnchlorid	($SnCl^2$)	115°,4	2,28712 —
Titanchlorid	($TiCl^2$)	136°	1,76088 bei + 4°
Chlorsilicium	($SiCl^3$)	59°	1,52371
Bromsilicium †)	($SiBr^3$)	153°,36	2,8128 —
Brom	(Br)	63°	3,18718 bei 0°,

Aethylchlorür (C^4H^5Cl), Aethylbromür (C^4H^5Br), Aethyljodür (C^4H^5J), Methylbromür(C^2H^3Br), Methyljodür (C^2H^3J), Elaylchlorür (C^2H^2Cl) und Elaylbromür (C^2H^2Br), und er ist dabei zu folgenden Schlüssen gekommen:

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 5.

†) Das Bromsilicium erstarrt zwischen — 12 und 13° zu einer schuppigen, weissen, undurchsichtigen, perlmutterähnlichen Masse, und bei diesem Erstarren zieht es sich wenigstens um 8 Procent von seinem Volumen im flüssigen Zustande zusammen.

1. Im Allgemeinen sind zwei Flüssigkeiten, welche aus einem gemeinschaftlichen Element mit anderen isomorphen Elementen zusammengesetzt sind, in Betreff der Contraction, welche nach den Temperaturen, wobei sie sieden, berechnet wird, sehr verschiedenen Gesetzen unterworfen, oder gleiche Volumina von analogen Flüssigkeiten bleiben sich bei einerlei Temperatur-Abstand von ihrem Siedepunkte nicht gleich.

2. Der Contractions-Unterschied nimmt ab und zwar stets in derselben Richtung für jede besondere Flüssigkeits-Gruppe, je nachdem man sich von den Siede-Temperaturen entfernt.

3. Dieser Unterschied ist zuweilen sehr bedeutend, wie dieses z. B. mit der Gruppe der Fall ist, welche von Chlorsilicium und Bromsilicium ausgemacht wird, wo dieser Unterschied bis zur Hälfte von der Contraction der einen Flüssigkeit hinaufgeht.

Im Uebrigen konnten noch keine allgemeine einfachere Verhältnisse zwischen der Ausdehnung von Flüssigkeiten und deren anderen charakteristischeren physicalischen Eigenschaften entdeckt werden, für welchen Endzweck es auch erforderlich gewesen seyn würde, eine grössere Anzahl dieser Flüssigkeiten zu untersuchen.

Aehnliche Versuche mit einer Reihe von Körpern sind von H. Kopp [1]) angestellt worden, welcher dabei seine Experimente ganz der strengen Kritik unterworfen hat, die den wahren Forscher auszeichnen. Ich glaube nicht hier in einen genaueren Bericht über das, was die Ausdehnung betrifft, eingehen zu müssen, sondern ich verweise in dieser Beziehung auf die Abhandlung, indem ich nur bemerke, dass er

1) Poggend. Ann. LXX, 1 und 238.

zunächst die Zusammensetzung aller der angewandten Stoffe durch Elementar-Analysen bestimmte, wobei häufig die Resultate seiner Versuche mit den berechneten Formeln eine grössere Uebereinstimmung erreichten, wie die seiner Vorgänger, und dass er darauf auch nach einer genaueren Methode den Siedepunkt und das specifische Gewicht derselben Stoffe, den ersteren reducirt zu 760 M. M. Barom. Höhe und das letztere auf 0°, untersuchte, wovon in der folgenden Uebersicht die Resultate zu ersehen sind:

	Siedepunkt.	Spec. Gewicht
Holzalkohol ($C^2H^4O^2$)	+ 65°,5	0,81796
Weinalkohol ($C^4H^6O^2$)	78°,4	0,80950
Amylalkohol ($C^{10}H^{12}O^2$)	131°,1	0,82530
Aethyloxyd (C^4H^5O)	34°,9	0,73658
Aldehyd ($C^4H^4O^2$)	20°,8	0,80092
Oenylalkohol ($C^6H^6O^2$ = Aceton)	56°,3	0,81440
Benzin ($C^{12}H^6$ = Benzol)	80°,4	0,89911
Formylsäure ($C^2H^2O^4$ = Ameisensäure	105°,3	1,22270
Acetylsäure ($C^4H^4O^4$ = Essigsäure	117°,3	1,08005
Buttersäure ($C^8H^8O^4$)	157°,0	0,98862
Formylsaures Methyloxyd ($C^2H^3O + C^2HO^3$)	33°,4	0,99840
Formylsaures Aethyloxyd ($C^4H^5O + C^2HO^3$)	54°,9	0,94474
Acetylsaures Methyloxyd ($C^2H^3O + C^4H^3O^3$)	56°,3	0,95620
Acetylsaures Aethyloxyd ($C^4H^5O + C^4H^3O^3$)	74°,3	0,91046
Buttersaures Methyloxyd ($C^2H^3O + C^8H^7O^3$)	95°,9	0,92098
Buttersaures Aethyloxyd ($C^4H^5O + C^8H^7O^3$)	114,8	0,90412
Valeriansaures Methyloxyd ($C^2H^3O + C^{10}H^9O^3$)	116°,2	0,901525

Die allgemeinen Schlüsse, welche aus den angestellten Untersuchungen gezogen werden können, sind von Kopp noch nicht aufgestellt worden, aber er hat versprochen, dieses in Zukunft zu thun, so dass ich in einem der nächsten Jahresberichte Gelegenheit er-

halten dürfte, auf diese wichtige Arbeit wieder zurückzukommen.

Grösste Dichtigkeit des Wassers.

Joule und Playfair[1]) haben Versuche angestellt, um die Temperatur zu bestimmen, bei welcher das Wasser die grösste Dichtigkeit hat, und sie haben diese bei $3^{0},945$ gefunden, welcher Temperaturgrad mit dem von Hallström gefundenen übereinstimmt, nämlich mit $3^{0},90 + 0,04$.

Krystallisationen auf trocknem Wege.

Ebelmen[2]) hat eine Reihe von krystallisirten Verbindungen hervorgebracht, dadurch, dass er abgewogene Quantitäten von 1 Theil der Stoffe mit Borsäure, Borax, Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalien zusammenschmolz. Auf diese Weise bekam er durch Schmelzen mit Borsäure sehr regelmässige Spinell-Krystalle, welche durch einen geringen Zusatz von Chromoxyd oder Kobaltoxydul eine Rosa- oder blaue Farbe erhielten, und wovon die ersteren 3,548 und die letzteren 3,542 specif. Gewicht hatten, was also auch mit dem des natürlichen Spinells übereinstimmt, welches zwischen 3,523 und 3,585 gefunden worden ist. Die künstlich hervorgebrachten Krystalle ritzen Quarz, gleichwie die natürlichen. Durch Analyse fand er die künstlichen Krystalle vollkommen eben so zusammengesetzt, wie die natürlichen und ausserdem völlig frei von jeder Spur Borsäure. — In ähnlicher Art stellte er künstlichen Cymophan dar, durch Schmelzen abgewogener Quantitäten von Thonerde und Beryllerde mit Borsäure, und er fand sowohl die Krystallform als auch das specif. Gewicht desselben vollkommen mit denen des natürlichen übereinstimmend. Der künstliche hatte nämlich 3,728 specif.

1) Phil. Mag. Ser. III, XXX, 41. Poggend. Ann. LXXI, 574.
2) Comptes rendus, XXV, 661.

Gewicht, während das des natürlichen nach Awdejew 3,733 ist. — Ausserdem hat Ebelmen im regulären System krystallisirende Verbindungen zwischen Thonerde, als elektronegativem Bestandtheil, und Baryterde, Kalkerde, Talkerde, Ceroxydul, Eisenoxydul und Kobaltoxydul, als electropositiven Bestandtheilen dargestellt, und er fand sie alle eben so hart, wie Spinell, so dass sie leicht Quarz ritzten.

Mit Chromoxyd hat er nicht nur die Verbindung $\dot{M}g\,\ddot{C}r$ hervorgebracht, sondern er hat auch dadurch, dass er in dieser Verbindung die Talkerde oder das Chromoxyd durch die damit isomorphen Basen: Eisenoxyd und Thonerde substituirte, alle die in der Zusammensetzung verschiedenen Varietäten von Chromeisen erhalten, welche in der Mineralogie bekannt sind.

Durch Schmelzen von Thonerde mit Borax hat er endlich künstlich krystallisirten Corund dargestellt.

Levy [1]) hat die Luft in dem Meerwasser aus der Nachbarschaft von Caen analysirt. Das Wasser enthielt in einem Liter nach einer Mittelzahl 20 Cubic Centimeter Gas, von dem also in diesem Meerwasser nur eine halb so grosse Quantität enthalten zu seyn scheint, wie in dem fliessenden Wasser der Saine. Die Luft aus dem Meerwasser wurde Morgens und Abends analysirt und gemengt gefunden aus: Luft im Meerwasser.

	Morgens.	Abends.	
Kohlensäuregas	3,4	2,9	C. C.
Sauerstoffgas	5,4	6,0	—
Stickgas	11,0	11,6	—

Indem Levy auf die Wichtigkeit der Untersuchung der Bestandtheile dieser Luft, wie sie in dem Wasser

1) Revue scientifique XXVII, 362.

auf einer weiteren Entfernung von dem festen Lande enthalten ist, in physiologischer und geologischer Beziehung aufmerksam macht, bemerkt er, dass das Meerwasser ausser jenen Gasen auch eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff (vielleicht als Ammoniumsulfhydrat) enthalte, wovon er in 1 Liter des Wassers des Morgens 0,30 und am Abend bis zu 0,32 Cub. Centim. gefunden habe, dass aber dieser Gehalt sehr variire, je nachdem in dem zur Analyse verwandten Wasser eine grössere oder geringere Menge von Seegewächsen oder Muscheln vorhanden gewesen wäre.

Verhältniss zwischen Atomgewicht, Krystallform, und specifischem Gewicht.

Ueber das Verhältniss, welches zwischen dem Atomgewicht, der Krystallform und dem specif. Gewicht der Körper stattfindet, sind einige Speculationen von Filhol[1]) veröffentlicht worden, die sich allerdings einem Theil nach auf seine eignen, hauptsächlich aber auf Beobachtungen von Anderen stützen. Da die Arbeit noch nicht beendet worden ist, und da der bis jetzt publicirte Theil fast ausschliesslich eine Art von Prüfung der Schlüsse umfasst, welche von seinen Vorgängern in dieser Beziehung aufgestellt worden sind, ohne dass von ihm selbst schon positive Resultate vorgelegt werden, so glaube ich auf diese Arbeit nur hinweisen zu müssen.

Chemisches Gleichgewicht.

Reinsch[2]) hat seine Ansichten über chemische Verwandtschaft und chemisches Gleichgewicht mitgetheilt. Er tadelt die häufig in chemischen Lehrbüchern vorkommenden Ausdrücke: Verwandtschaft, Wahlverwandtschaft und Affinität, indem er sie für absurd und für Erbstücke von unseren alchemischen

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 415.
2) Journ. für pract. Pharm. XV, 137.

Verfahren erklärt. Nach Darlegung der Bedeutungslosigkeit und der geringen Klarheit, worauf man häufig sowohl in diesen Ausdrücken als auch in mehreren von unseren Vorstellungen und Erklärungen stösst, geht er zu seiner eigenen Eintheilung der Elemente in active und passive über, wobei er sich denkt, dass sie ein Vereinigungsstreben zu einander besitzen im umgekehrten Verhältnisse, je nachdem sie in der activen oder passiven Reihe mit einem hohen Atomgewichte wirken.

Ohne die Bemühung zu verkennen, von allen Seiten her die Begriffe zu entwickeln, welche den Ausgangspunkt für alle Erklärungen in der chemischen Wissenschaft bilden, so glaube ich doch, dass der Verfasser hier nur neue Worte anstatt neue Thatsachen gegeben hat, und dass wir durch Mittheilung seiner Ansichten in der Erklärung von Phänomenen keine Fortschritte gemacht haben. Ueberzeugt ausserdem, dass nur Phänomene die für den Wissenschafter redenden Beweise sind, und dass wir in diesem Theil der Wissenschaft noch zu wenig Thatsachen gesammelt haben, um eine generellere Theorie aufbauen zu können, bin ich der Ansicht, dass wir noch lange numerische Werthe sammeln und in dem physikalisch-chemischen Theil der Wissenschaft forschen müssen, ehe wir sagen können, in den Besitz einer Statik, Dynamik und Phoronomie gekommen zu seyn. Ein in die Wissenschaft neu eintretendes Mitglied fasst ausserdem diese Fragen leichter auf, wenn man sie mit bekannten und im Gebrauch befindlichen Ausdrücken vorträgt, als wenn sie in neuen mitgetheilt werden, deren Bedeutung nicht scharf festgestellt worden ist und nur durch fortgesetzte Versuche aufgeklärt werden kann.

Katalyse. Bekanntlich hat Berzelius vor mehreren Jahren das Vorhandenseyn einer eigenthümlichen Kraft hypothetisch aufgestellt, welche er *katalytische Kraft* nennt, und welche er als wirkend betrachtet, wenn ein Körper, ohne selbst eine Veränderung zu erfahren, doch auf andere Körper zersetzend einwirkt. Welchen Nutzen die Wissenschaft durch diese Hypothese schon gehabt hat, zeigt sich am besten dadurch, dass eine Menge von Beobachtungen, welche vorher isolirt da standen, nachher von einem allgemeineren Gesichtspunkte aus studirt worden sind, wodurch es sich herausstellte, dass dem Anscheine nach ganz heterogene Erscheinungen in der That einerlei Grundursachen haben. Es sind jedoch mehrfach Einwürfe dagegen gemacht worden, welche sämmtlich, vorzüglich gegen die Katalyse als Kraft gerichtet, den Begriff der neu eingeführten Kraft aus der Wissenschaft zu entfernen suchten. Der Streit galt also hier, gleichwie es oft der Fall ist, mehr dem Worte als der Sache, und es ist die Frage aufgeworfen worden, ob man bei den Erklärungen sich der Worte *katalytische Phänomene*, anstatt *katalytische Kraft* bedient habe.

In dem verflossenen Jahre hat Playfair[1]) zu zeigen gesucht, dass eine grosse Anzahl von katalytischen Zersetzungen die Resultate von chemischer Wirksamkeit unter eigenthümlichen Bedingungen seyen, wobei er sich vorstellt, dass die in dem katalysirenden Körper vorhandenen einfachen Atome mit einer grösseren oder geringeren Tension begabt sind, und dass die katalytischen Phänomene entstehen, wenn die Atome des katalysirenden und des katalysirten Körpers in einerlei Richtung wirken. Man kann gerne

1) Memoires and Proceedings of the chemical Society, p. 348.

der eigenen Erklärung des Verfassers beitreten, „dass diese Theorie noch weit entfernt ist, bewiesen worden zu seyn, um so viel mehr, da wahrscheinlich der letzte Schritt, welchen wir in chemischen Forschungen zu nehmen haben, derjenige ist, welcher uns die Anordnung, Zusammenpaarung und die Tension eines jeden Atoms innerhalb der Materie kennen lehrt.

Ozon.

Wider die Bereitung des Ozons hat Osann[1]) angeführt, dass er so wohl reines als auch Schwefelsäure-haltiges Wasser mittelst einer starken Grove'schen Batterie zersetzt habe, ohne nachher in dem entwickelten Knallgas-Gemische irgend einen Geruch nach Ozon bemerkt zu haben. Als er Wasserstoffgas durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure entwickelte und dasselbe reinigte, indem er es der Reihe nach durch eine Lösung von Bleizucker, dann durch Kalilauge, derauf durch ausgeglühte Kohlen und endlich durch ein 1½ Fuss langes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr leitete, so wurde dieses Gas ozonisirt, als er es mittelst einer Elektrisir-Maschine elektrisirte. Das Gas war jedoch so rein, dass 14,6 C. C. davon beim Verpuffen mit aus chlorsaurem Kali dargestelltem Sauerstoffgas nicht mehr als ⅕ C. C. Gas-Rückstand liessen.

Eigenthümlichkeit des Sauerstoffs von elektrischen Strömen.

In Bezug auf die von Kolbe gemachte Beobachtung, dass die von ihm entdeckte Kohlensuperchlorür-Dithionsäure, welche nicht durch die starken Oxydationsmittel: Chromsäure, Salpetersäure, Königswasser u. s. w. zerstört wird, sich doch vollkommen zersetzt, wenn man sie in einer concentrirten Wasserlösung der Einwirkung einer vierpaarigen Bunsen'schen elektrischen Batterie, mit Anwendung von zwei Pla-

1) Poggend. Ann. LXXI, 458.

tinblechen als Elektroden, aussetzt, wobei chlorsaures Kali, Schwefelsäure, Kohlensäure, Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff gebildet werden, hat derselbe [1]) nun folgende Eigenthümlichkeit an dem Sauerstoff beobachtet, welche durch den elektrischen Strom entwickelt wird. Zersetzt man eine neutrale Lösung von Chlorkalium durch einen elektrischen Strom, so wird sie sogleich alkalisch, indem sich unter Entwickelung von Chlor- und Wasserstoffgas chlorsaures Kali bildet. Dieses letzte Salz entsteht nicht durch Einwirkung des Chlors auf Kali, weil wenn man Schwefelsäure zur der Lösung setzt, sich zuerst chlorsaures und darauf überchlorsaures Kali bildet. — Wird eine concentrirte Lösung von Salmiak unter denselben Umständen zersetzt, so bildet sich Chlorstickstoff an dem positiven Pole. Cyankalium verwandelt sich in cyansaures Kali. Ein übercyansaures und ein fluorsaures Kali konnte auf diese Weise nicht hervorgebracht werden.

Reagens auf Ozon.

Schönbein [2]) hat gezeigt, dass Manganoxydulsalze, besonders schwefelsaures Manganoxydul, sehr empfindliche Reagentien auf Ozon sind. Schüttelt man eine ozonhaltige Luft mit der Lösung dieses Salzes, so schlägt sich aus dieser Mangansuperoxydhydrat in Gestalt von gelbbraunen Schuppen nieder, und taucht man Papier in eine solche Salzlösung, so schwärzt es sich sogleish beim Trocknen. Er hat darauf die Bereitung einer eigenthümlichen sympathetischen Tinte gegründet. Das Mangan wird auf dieselbe Weise, wie durch Ozon, auch durch Chlor und Brom oxydirt. Bleioxydhydrat und basische Bleisalze werden ebenfalls sowohl durch Ozon-haltige Luft als auch durch

1) Journ. für pract. Chem. XLI, 137.
2) Poggend. Ann. LXXII, 450. 462.

Chlor und Brom in Bleisuperoxyd verwandelt, wiewohl nicht eben so leicht, wie die Mangansalze. Es bleibt nun noch übrig, ein einfaches Mittel aufzufinden, um den Gehalt an Ozon in der atmosphärischen Luft quantitativ bestimmen zu können, da diese Modification des Sauerstoffs wahrscheinlich einen wichtigen Einfluss in physiologischer Hinsicht ausübt, je nachdem sie in grösserer oder geringerer Menge darin vorhanden ist. Durch Beachtung der Zeit, welche darauf hingeht, dass sich ein mit schwefelsaurem Manganoxydul getränktes Papier bis zu einem gewissen Grade schwärzt, kann man allerdings eine relative Kenntniss von dem Gehalt an Ozon bekommen. Schönbein glaubt bemerkt zu haben, dass Katharr und andere Krankheits-Verhältnisse mit dem Ozon-Gehalt in der Luft zunehmen.

Ansichten über Ozon.

Schönbein[1]) glaubt jedoch, dass das oxydirende Vermögen des Ozons nicht allein davon herrühren könne, dass es reiner Sauerstoff in einer anderen allotropischen Modification sei, sondern seiner Meinung nach ist in einem solchen Falle stets eine binäre Verbindung (bei der Zersetzung des Wassers durch einen galvanischen Strom: Wasserstoffsuperoxyd) zugegen. Von dieser Ansicht ausgehend erklärt er die oxydirenden Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds, so wie der Superoxyde von Blei, Mangan, Silber, und der Salpetersäure als davon abhängig, dass die Hälfte des Sauerstoffs derselben in einen eigenthümlichen Zustand versetzt oder, wie er es nennt, oxylisirt worden ist, und er bezeichnet diesen Zustand in Formeln dadurch, dass er den oxylisirten Theil darin besonders durch $\overset{o}{O}$ repräsentirt, wie z. B. $HO\overset{o}{O}$, $PbO\overset{o}{O}$, $MnO\overset{o}{O}$,

---

1) Poggend. Ann. LXXI, 517.

$AgO\overset{o}{O}, NO^4 + HO\overset{o}{O}$. Im Zusammenhange damit hat er die Einwirkung des Chlors, Broms und Jods auf andere Körper in Ueberlegung gezogen, und er erkennt dabei eine grosse Uebereinstimmung mit der des Ozons, und in Folge dieser Ansicht scheint er sehr geneigt zu sein, für jene Salzbilder die ältere Theorie wieder anzunehmen und sie als *Oxylisationen* von bis jetzt noch nicht isolirten Radicalen anzunehmen, zusammengesetzt nach den Formeln $MoO\overset{o}{O}$, $BrO\overset{o}{O}, JO\overset{o}{O}$; woraus folgt, dass die Salzsäure eine Zusammensetzung nach der Formel $= MoO + HO$ haben würde, — alles sehr ähnlich den Ansichten, welche man vor 30 bis 40 Jahren darüber hatte.

Williamson[1]) hat ebenfalls eine vollständigere Geschichte des Ozons vorgelegt und eine Menge von den Schlüssen kritisch behandelt, welche Schönbein nach seinen Versuchen machen zu können geglaubt hat. Dabei hat er gezeigt, dass von dem verdienstvollen Entdecker des Ozons viele übereilte Hypothesen aufgestellt worden sind, welche keine genauere Prüfung aushalten, und über welche, da sie nicht zu den Fortschritten der Wissenschaft gehören, hier kein Bericht erstattet werden kann.

Wiederbildung von Wasser.

Jacobi[2]) hat die Beobachtung gemacht, dass wenn man Wasser durch eine Stöhrer'sche magneto-elektrische Maschine zersetzt und die entwickelten Gase in dem dazu gehörigen Voltameter auffängt, sich das Gas in diesem allmälig vermindert und zuletzt fast ganz wieder verschwindet. Dieses Phänomen rührt davon her, dass die entwickelten

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LXI, 13. Revue scientifique. XXX, 161.

2) Poggend. Ann. LXX, 105.

Gase von dem Wasser absorbirt und wieder zu Wasser verbunden werden in Folge der Einwirkung, welche die im Voltameter vorhandenen Platinstreifen auf das Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas ausübte. Poggendorff[3]) hat diese Beobachtung bestätigt und dabei die Erfahrung gemacht, dass diese Wiederbildung des Wassers auch noch dann stattfinden kann, wenn Sauerstoffgas von den positiven Platinstreifen entwickelt wird. Soll der Versuch jedoch glücken, so muss das Platin vollkommen rein sein.

Verbindungen der Salpetersäure mit Wasser.

Die Verbindungen der Salpetersäure mit Wasser sind von Smith[4]) zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht worden. Er bereitete sich eine starke Salpetersäure durch Destillation einer sehr gefärbten Säure von 1,500 specif. Gewicht mit ihrer halben Gewichtsmenge Schwefelsäure, wobei das zuerst übergehende $\frac{1}{7}$ abgenommen und das dann Folgende aufgefangen wurde. Die so erhaltene Säure besass 1,522 specif. Gewicht und war ebenfalls gefärbt. Aber sie wurde dadurch farblos erhalten, dass er sie längere Zeit bis zu + $76\frac{3}{8}$° erhitzte und dabei trockne Luft durch sie hindurch leitete. Nach dieser Entfärbung hatte sie 1,503 specif. Gewicht und sie zeigte beim Sättigen mit kohlensaurem Natron, bis das Liquidum auf Reactionspapiere neutral reagirte, einen Gehalt von 81,56 Proc. wasserfreier Salpetersäure, welche der Formel $2\ddot{\ddot{N}} + 3\dot{H}$ entspricht, die 80 Proc. Säure und 20 Procent Wasser fordert. Sie fing nun an bei $87\frac{3}{8}$° zu sieden, worauf sich

1) Daselbst, LXX, 201.

2) Memoirs and Proceedings of the chemical Society p. 399. — Philos. Magaz. and Journ. of Science, XXI, 454.

der Siedepunkt allmälig erhöhte, bis er endlich bei + 121° constant wurde. Die Säure, welche zuletzt in höherer Temperatur überging, enthielt nur 63,11 Proc. Säure; der für sich aufgesammelte flüchtigere Theil war, nachdem er ebenfalls entfärbt worden war, eine Säure von 1,516 specif. Gewicht bei + 15°,5. Dieselbe kochte zwischen + 84°,4 und 86°,6 und sie gab bei einer neuen Rectification, wobei nur der flüchtigste Theil aufgesammelt wurde, eine Säure von 1,517 specif. Gewicht bei + 15°,5 und von einem constanten Siedepunkte = + 84°,4. Durch Sättigung mit kohlensaurem Natron bis zur völligen Neutralität zeigte sie sich aus 84,74 Procent wasserfreier Salpetersäure und 15,26 Proc. Wasser zusammengesetzt, so dass die Zusammensetzung derselben der Formel $\dddot{N} + \dot{H}$ entspricht, welche 85,71 Proc. Säure und 14,29 Proc. Wasser fordert. Mitscherlich gibt bekanntlich für die 1 Atom Wasser enthaltende Säure ein specif. Gewicht von 1,521 an. — Eine Salpetersäure mit 2 Atomen Wasser bereitete Smith dadurch, dass er eine stärkere Säure von bekannten Wassergehalt genau mit der noch erforderlichen Quantität Wasser vermischte. Das Gemische zeigte nun ein specif. Gewicht von 1,486 bei + 15°,5. Aber da diese Säure keinen constanten Siedepunkt zeigte, sondern dieser sich bei der Destillation fortwährend erhöhte, nämlich von + $93\frac{1}{8}$ bis + 122°, wiewohl bei + $103\frac{1}{8}$ eine Art von Stillstand bemerkt wurde, so nimmt Smith die Existenz einer solchen wasserhaltigen Säure als sehr problematisch an, und er hält es für wahrscheinlich, dass sie nur ein Gemische sei. — Die schon früher bekannte Verbindung = $\dddot{N} + 4\dot{H}$ hat nach Smith

ein specif. Gewicht von 1,424 bei + 15°,5. Sie fängt bei + 122° an zu sieden und ist bei + 126° schon einer geringen Zersetzung unterworfen. Wird eine noch schwächere Säure von 1,180 specif. Gewicht destillirt, so geht, wie auch schon bekannt ist, zuerst Wasser über, und zuletzt eine Säure von 1,412 specif. Gewicht, deren procentischer Gehalt an wasserfreier Säure sich um 1½ Procent von der unterscheidet, welche durch die Formel $\ddot{\ddot{N}} + 4\dot{H}$ ausgedrückt wird.

Verwandlung der Salpetersäure in Ammoniak und umgekehrt.

Kuhlmann[1]) hat gezeigt, dass wenn man Zink in verdünnter Schwefelsäure, die man vorher mit ein wenig Salpeter versetzt hat, auflöst, sich die Entwickelung von Wasserstoffgas bedeutend vermindert, und dass der Stickstoff der ganzen Salpetersäure auf diese Weise in Ammoniumoxyd verwandelt werden kann, die mit der überflüssigen Schwefelsäure in Verbindung tritt. Wendet man Chlorwasserstoffsäure, anstatt Schwefelsäure an, so bildet sich aus demselben Grunde Chlorammonium in der Lösung. Die Bildung von Ammoniak findet auch statt, wenn man Zink in Salzsäure auflöst, welche vorher mit dem salpetersauren Salze von einem Metalloxyd versetzt worden ist, woraus Zink das Metall ausfällen kann; wenn man ferner Salpeter zu einer Lösung von Schwefelarsenik in kaustischem Kali setzt und die Lösung einer etwas höheren Temperatur aussetzt; wenn man Salpeter in einer Lösung von Schwefelkalium auflöst und die Lösung allmälig mit Schwefelsäure bis zum Ueberschuss versetzt; menn man ein Gemische von Eisenoxydulhydrat oder Zinnoxydulhydrat mit einer schwachen Lösung von Salpeter mehrere Tage lang

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 223.

in gelinder Wärme erhält; und endlich auch, wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung von Antimonchlorur, die mit ein wenig Salpeter versetzt worden ist, einleitet. — Dagegen bildet sich Salpetersäure auf Kosten von Ammoniak, wenn man ein Gemisch von saurem chromsauren Kali, schwefelsaurem Ammoniumoxyd und concentrirter Schwefelsäure destillirt; wenn man ein Gemenge von schwefelsaurem Ammoniumoxyd, Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhitzt; wenn concentrirte Schwefelsäure in der Wärme auf ein Gemenge von braunem Bleisuperoxyd oder Mennige und Schwefelammonium einwirkt, und wenn man Schwefelsäure auf ein Gemenge von Bariumsuperoxyd und schwefelsaurem Ammoniumoxyd einwirken lässt. Salpetrige Säure entwickelt sich, wenn man ein Gemisch von chlorsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd erhitzt, und ein Gemenge von Untersalpetersäure und Stickoxydgas wird erhalten, wenn man ein Gemenge von Ammoniakgas und atmosphärischer Luft durch ein glühendes Porcellanrohr oder wenn man Ammoniakgas über ein Superoxyd, besonders Mangansuperoxyd, leitet.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salpetersäure.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Salpetersäure ist von Leconte[1]) studirt worden. Er fand, dass die Säure vollständig zersetzt wird unter Abscheidung von weichem gelben Schwefel, und dass ausser Untersalpetersäure und Stickoxyd, die sich im Anfange der wechselseitigen Einwirkung dieser Körper bilden, aber nachher auch zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs mit beitragen, sowohl Schwefelsäure als auch Ammoniak gebildet werden. Stickoxyd und Schwefelwasserstoff üben, wenn sie trocken sind, keinen Einfluss auf einander aus.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 180.

Salpeter-Schwefelsäure. Verhalten derselben zu Schwefel, Selen, Phosphor und Jod.

Das in den letzteren Jahren bei Chemikern in Gebrauch gekommene Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure ist der Gegenstand einiger Untersuchungen von Schönbein [1]) gewesen, in Bezug auf das Verhalten desselben zu Schwefel, Selen, Phosphor und Jod. Schönbein, welcher diese Säure so zusammengesetzt annimmt, dass sie durch die Formel $2\dddot{S} + \ddot{\ddot{\bar{N}}} + 3\dot{\bar{H}}$ repräsentirt wird, hat bei seinen Versuchen ein Gemisch mit Schwefelsäure im Ueberschuss angewandt und er hat gefunden, dass Schwefel, wenn man ihn damit behandelt, schweflige Säure entwickelt, dass aber die Quantität, welche davon gebildet wird, nicht höher steigt, als bis auf das Gewicht des Schwefels, woraus folgt, dass der übrige Schwefel in eine andere Verbindung eingetreten ist, die wahrscheinlich Schwefelsäure ist, welche in dem Säure-Gemisch zurückbleibt. Setzt man mehr Schwefel hinzu, als aufgelöst werden kann, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erwärmen des Gemisches blau, welche Farbe aber nur wenig Bestand hat. Fein zertheiltes Selen löst sich in der Salpeter-Schwefelsäure auf unter Bildung von seleniger Säure, und Phosphor wird aufgelöst unter Bildung von Phosphorsäure und etwas phosphoriger Säure. Setzt man Wasser zu der mit Schwefel, Selen oder Phosphor behandelten Salpeter-Schwefelsäure, so entwickelt sich Stickoxydgas. — Jod zeigte dagegen ein eigenthümliches Verhalten. Rührt man 3 Theile Jod in ein Gemenge von 8 Theilen der stärksten Salpetersäure und 28 Theilen concentrirter Schwefelsäure ein, so löst sich alles, selbst in der Kälte, auf, ohne dass sich das Gemisch dabei erhitzt. Fährt man aber dann fort

---

1) Poggend. Ann. LXX, 87.

das Gemisch zu schütteln, so färbt es sich in 10—12 Minuten schwefelgelb, und überlässt man es dann einige Zeit sich selbst, so setzt sich allmälig ein gelblicher Körper ab, wobei die Flüssigkeit vollkommen klar wird. Der gelbliche Körper färbt sich, wenn man ihn auf einem Uhrglase ausgebreitet dem Zutritt der Luft aussetzt, bald braun, aber er wird allmälig weiss, bis er sich zuletzt in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, welche Jodsäure und Schwefelsäure enthält. Uebergiesst man ihn mit Wasser, so scheidet sich Jod daraus ab, und die Lösung enthält dann die eben angeführten Säuren. beim Erhitzen entwickelt sich lebhaft Jod daraus. Von kalter Schwefelsäure wird er nicht bemerkbar aufgelöst, aber dieses findet statt, wenn man ihn damit erwärmt, und setzt man Schwefel, Selen, Phosphor oder ein von den gewöhnlichen Metallen zu dieser Lösung, so scheidet sich leicht Jod daraus ab. Schönbein glaubt nach diesen Reactions-Verhältnissen, dass der gelbe Körper von einer Verbindung der Schwefelsäure mit einer Oxydationsstufe von Jod, welche weniger Sauerstoff enthält als Jodsäure, ausgemacht werde.

Specifisches Gewicht des Schwefels.

Deville[1]) hat das specifische Gewicht des Schwefels in den verschiedenen Formen desselben geprüft. Drei schöne octaëdrische Krystalle von sicilianischem Schwefel zeigten 2,0684, 2,0691 und 2,0740 specifisches Gewicht, wovon das Mittel = 2,0705 ist. — Kleine, absatzförmig gebildete Octaëder von Guadeloupe hatten 2,0630, und gewöhnlicher unkrystallisirter sicilianischer Schwefel 2,0707 specifisches Gewicht. Unkrystallisirter Schwefel von Guadeloupe zeigte 2,0394,

1) Compt. rend. XXV, 857.

und aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirter Schwefel 2,0631 specif. Gewicht.

Geschmolzener und beim Erkalten prismatisch angeschossener Schwefel ist anfangs durchsichtig, aber er verliert allmälig diese Durchsichtigkeit, und er nimmt dabei sehr lange Zeit fortschreitend im specif. Gewichte zu. Gleich nach dem Anschiessen war das specifische Gewicht = 1,9578, nach 3 Stunden = 2,0022, nach 1 Tage darauf = 2,0055, nach 2 Tagen = 2,0131, nach 3 Tagen = 2,0192, nach 4 Tagen = 2,0307, nach 5 Tagen = 2,0348, nach einem Jahr darauf = 2,0453, und nach noch 2 Jahren und 7 Monaten = 2,0498. Eine über 7 Jahr alte Probe von einem auf diese Weise krystallisirten Schwefel hatte 2,0508 specifisches Gewicht.

Vom weichen Schwefel wurden zwei Arten mit gelber und rother Farbe untersucht und das specifische Gewicht derselben gefunden:

	Gelber.	Rother.
3 Stunden nach dem Schmelzen	1,9277	1,9191
Nach 1 Tage	1,9364	1,9414
„ 2 Tagen	1,9500	1,9599
„ 10 —	2,0092	2,0098
„ 20 —	2,0355	2,0257
„ 30 —	2,0459	2,0312
„ 2 Monaten	2,0472	2,0359
„ 11 Monaten	2,0613	2,0510

Diese Versuche welche durch die von Frankenheim[1]) zuerst gemachten Beobachtungen über die ungleichen allotropischen Zustände des Schwefels hervorgerufen worden sind, erweitern unsere Kenntnisse darüber sehr bedeutend, und in Betreff ihrer allge-

1) Berzelius' Jahresb. 1841, S. 8.

meinen Resultate, wiewohl nicht in den Zahlenwerthen, stimmen sie mit den von Scherer und Marchand [1]) über denselben Gegenstand ausgeführten Untersuchungen überein, ausweisend nämlich, dass jeder Schwefel ein Streben besitzt, allmälig das für den octaëdrischen Schwefel beobachtete höhere specifische Gewicht anzunehmen.

Bereitung von wasserfreier Schwefelsäure.

Eine Bereitungsmethode der wasserfreien Schwefelsäure, die aber nur in theoretischer Beziehung von Interesse sein kann, ist von Barreswill [2]) angegeben worden. Man vermischt nämlich concentrirte wasserhaltige Schwefelsäure mit wasserfreier Phosphorsäure und überlässt sie sich einige Zeit in Ruhe. Bei dem Vermischen findet eine geringe Temperatur-Erhöhung statt. Wird dann das Gemische destillirt, so geht wasserfreie Schwefelsäure über. — Die gemengten Säuren zerstören weder Papier noch Baumwolle, was bekanntlich mit concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure geschieht.

Destillation der Schwefelsäure.

Lembert [3]) glaubt, dass die Uebelstände bei der Destillation der Schwefelsäure von dem schlechten Wärme-Leitungs-Vermögen dieser Säure herrühren, und er empfiehlt daher, in die Retorte Stücke von Quarzit einzulegen, anstatt Platindrath, welcher häufig angewandt wird. Zu einem gleichen Endzweck kann man auch 150 — 200 Grammen schwefelsaures Kali oder Natron in 1 Kilogramm Säure auflösen, indem sie dadurch ebenfalls wärmeleitender gemacht wird. Am besten ist es beide Mittel zugleich anzuwenden. Der in der Retorte nach beendigter Destillation zurückbleibende Quarzit und das schwefelsaure Salz

---

1) Berzelius Jahresb. 1843, S. 54.
2) Comptes rend. XXV, 30.
3) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 166.

können bei einer neuen Destillation der Schwefelsäure wieder angewandt werden.

Gewinnung der Schwefelsäure beim Rösten von Kupfererzen.

Bell[1]) hat auf ein Verfahren, um das schwefligsaure Gas, welches beim Rösten von Kupfererzen weggeht, in Schwefelsäure zu verwandeln, ein Patent genommen. Das Rösten des Erzes wird in einem Ofen ausgeführt, welcher aus 3 bis 4 Abtheilungen besteht, um die durchströmende Luft sehr reich an schwefligsaurem Gas zu bekommen. Von hier wird die Luft durch einen 200 Fuss langen Kanal in einen 10 bis 12 Fuss hohen Schachtofen geleitet, der mit dem Kupfererz gefüllt ist und dessen oberer Theil mit einer Bleikammer in Verbindung gesetzt ist, in welcher dann die Verwandlung des schwefligsauren Gases in Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise vor sich geht.

Schwefelsaures Stickoxyd.

Nach einer Angabe von Reinsch[2]) wird schwefelsaures Stickoxyd erhalten, wenn man 2 Theile Schwefel und 3 Theile Salpeter genau vermischt, das Gemenge auf einen Ziegelstein legt und dann eine grosse und angefeuchte Glasglocke darüber setzt. Die Glocke füllt sich bald mit rothen Dämpfen, welche die Wände mit eisähnlichen Krystallen von schwefelsaurem Stickoxyd beschlagen. Uebergiesst man diese Krystalle mit Wasser, so entwickelt sich daraus Stickoxydgas, während wasserhaltige Schwefelsäure gebildet wird.

Pentathionige Säure.

Die von Wackenroder entdeckte Pentathionsäure, welche jetzt pentathionige Säure genannt werden muss (S. weiter unten), ist in einigen ihrer Verhältnisse von Le Noir[3]) und von Ludwig studirt

1) Repert. of pat. inv. — Archiv der Pharm. LI, 295.
2) Jahrbuch für pract. Pharm, XIV, 387.
3) Ann. der Chemie und Pharm. LXII, 253.

worden. Auf die Arbeit des Letzteren werde ich weiter unten bei den Salzen wieder zurückkommen. Le Noir hat die Existenz dieser Säure bestätigt und gefunden, dass eine Lösung von schwefliger Säure, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff im Ueberschuss zersetzt worden ist, bei + 50° — 60° bis zu einem specif. Gewicht von 1,3 verdunstet werden kann, ohne dass sich die darin neu gebildete Säure zersetzt, dass sich der Schwefel dabei leicht daraus absetzt und abfiltrirt werden kann. Diese Lösung in Wasser schmeckt sehr sauer, hat eine gelbliche Farbe und riecht schwach nach Knoblauch, welcher Geruch noch bemerkbarer wird, wenn man die Säure mit einem kohlensauren Salz sättigt, die Säure nimmt bei — 20° noch keine feste Form an. Beim Erhitzen bis zu + 80° zersetzt sie sich in schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefel. Durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt wird pentathionigsaurer Baryt erhalten, dessen Lösung in Wasser jedoch nicht verdunstet werden kann, weder in der Wärme noch über Schwefelsäure im luftleeren Raume, ohne zersetzt zu werden. Das Barytsalz kann aber doch aus der Lösung niedergeschlagen werden, wenn man diese frisch bereitet mit starkem Alkohol vermischt, wodurch es sich in farblosen, seideglänzenden Prismen abscheidet, welche in der Flüssigkeit zu grösseren quadratisch-prismatischen Krystallen übergehen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, und kann daraus durch Alkohol wieder abgeschieden werden. Als das auf diese Weise bereitete Barytsalz der Elementar-Analyse unterworfen wurde, zeigte es einen Gehalt an Kohlenstoff, welcher, da er als von einem in die Verbindung chemisch eingetretenen Gehalt an Alkohol abhängig betrachtet wurde, 2,93 Procent Alkohol entsprach. Im Uebrigen zeigte

das Salz eine Zusammensetzung, welche der Formel $\dot{Ba}S^5O^5 + 2\dot{H}$ entspricht, oder

	Gefunden	Berechnet
Ba	35,06	34,59
S	36,11	36,23
O	17,80	18,11
$\dot{H}$	8,10	8,14
Alkohol	2,93	2,93.

Wie es sich jedoch in der That mit der Richtigkeit der Annahme Le Noir's verhalten mag, dass der berechnete Alkoholgehalt mechanisch in der Verbindung enthalten sey, dürfte noch als unentschieden angesehen werden müssen, und zwar um so viel mehr, da Fordos und Gelis [1]) nachher angekündigt haben, dass alle Chlorverbindungen des Schwefels bei der Einwirkung von schwefliger Säure die Bildung derselben Verbindungen veranlassen, worin das Hauptproduct eine neue Verbindung zwischen Schwefel und Sauerstoff ist, zusammengesetzt nach der Formel S^5O^5, und dass das Barytsalz der neu gebildeten Säure mit Alkohol chemisch verbunden werden kann. Diese Chemiker haben, in Folge der ersten Angabe von Wackenroder, dass sein pentathionigsaurer Baryt in Alkohol und in Aether löslich sei, was jedoch durch Le Noir's Untersuchung berichtigt worden ist, zwar geglaubt, eine neue damit isomerische Säure entdeckt zu haben; aber als man die Formel ihres Barytsalzes, welche ebenfalls $= \dot{Ba}S^5O^5 + 2\dot{H}$ ist, verglich, so schien ihre Säure ganz dieselbe zu seyn, wie die von Wackenroder. Fordos und Gelis bemerken übrigens, dass ihre Säure weder durch Säuren zersetzt werde noch Jod absorbire; dass das Barytsalz mit 1 Atom Alkohol und mit 2 Ato-

1) Compt. rend. XXV, 623.

men Wasser verbunden werden kann, wovon die Verbindung mit dem ersteren weit besseren Bestand als die mit dem letzteren habe, indem diese leicht zersetzt werde. Ausserdem führen Fordos und Gelis an, dass ihr pentathionigsaurer Baryt leicht Schwefel verliere und dadurch übergehe zunächst in tetrathionsauren und darauf in trithionsauren Baryt. Zahlen-Angaben sind von Fordos und Gelis noch nicht mitgetheilt worden, und die von Berzelius [1]) aufgestellte Hypothese, dass diese Säure eine mit $\overset{'''}{H}$ gepaarte Dithionsäure seyn könne, kann also durch Versuche weder in Abrede gestellt noch als bestätigt angesehen werden.

Pentathionsäure.

Plessy [2]) hat seine Untersuchungen über die wechselseitige Einwirkung von Chlorschwefel und schwefliger Säure in Berührung mit Wasser fortgesetzt. Dabei entstehen verschiedene Producte, je nachdem man Schwefelchlorür oder Schwefelchlorid anwendet, oder je nachdem an schwefliger Säure ein Ueberschuss oder Mangel vorhanden ist. Wenn Schwefelchlorür im Ueberschuss die Einwirkung von schwefliger Säure erfährt, so bildet sich unter anderen Producten auch die von Fordos und Gelis angegebene Tetrathionsäure = S^4O^5, zugleich mit Langlois Trithionsäure = S^3O^5. Wird die Lösung des Barytsalzes von der ersteren Säure in der Wärme verdunstet, so geht es leicht in das Salz der letzteren Säure über, unter Abscheidung von Schwefel. Dasselbe findet statt, wenn man Schwefelchlorid mit überschüssiger schwefliger Säure behandelt.

Wird dagegen das Schwefelchlorid im Ueberschuss mit schwefliger Säure behandelt, so bildet sich ausser

1) Berzelius' Jahresbericht, 1848, S. 39.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 162.

den angeführten Säuren noch eine neue. Plessy behandelte 1500 Grammen von einem mit schwefligsaurem Gas völlig gesättigten Wasser mit 150 Grammen Schwefelchlorid in 2 Portionen, sättigte die Flüssigkeit nach beendigter Reaction mit kohlensaurem Bleioxyd und verdunstete die Flüssigkeit, nachdem die ungelösten Bleisalze abfiltrirt worden waren, im luftleeren Raume bei + 30° bis 40°. Die Säure wurde nach den schon früher [1]) von Plessy angegebenen Methoden gereinigt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und der dabei gebildete Niederschlag von der Lösung abfiltrirt. Die Lösung kann dann, ausser der Säure S^4O^5, noch zwei andere Säuren enthalten; wird durch absoluten Alkohol, ausser den neuen Product, kein Schwefel niedergeschlagen, so muss das neue Product mit Wasser und darauf mit Alkohol behandelt werden, um das Salz von S^4O^5 zu entfernen, worauf man ein Salz bekommt, welches vor dem Trocknen über Schwefelsäure beim Glühen 52,3 und nach dem Trocknen über Schwefelsäure 54,3 Procent schwefelsauren Baryt gab. Dasselbe enthält die schon früher von Plessy entdeckte Säure S^5O^6, welche er jedoch jetzt für ein Gemische von 2 Säuren erklärt.

Wird dagegen ein Schwefelniederschlag gebildet, so glückt es nicht immer, das vorhin angeführte Product hervorzubringen. In einem solchen Falle muss man sich Mühe geben, die Schwefelabscheidung hervorzurufen und zwar so reichlich wie möglich (auf welche Weise?), weil dabei eine Umsetzung stattfindet, welche Aehnlichkeit mit der hat, die bei dem tetrathionsauren Baryt stattfindet, wodurch ein neues Salz entsteht, welches nach dem Auflösen in Wasser

1) Berzelius' Jahresbericht, 1847, S. 72.

und Wiederausfällen durch Alkohol beim Glühen vor dem Trocknen über Schwefelsäure 50,48 und nach dem Trocknen über Schwefelsäure 52,53 Procent schwefelsauren Baryt zurücklässt. Bei der Analyse dieses letzteren Salzes bekam er folgende Resultate:

Schwefel	36,24
Baryt	34,48
Wasser und Sauerstoff	29,28
	100,00,

was der Formel $\dot{Ba}S^5O^7 + \dot{\ddot{H}}$ entspricht. Das nicht über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält 1 Atom Wasser mehr. Die freie Säure wird erhalten, wenn man das Barytsalz genau durch Schwefelsäure zersetzt, und die Salze derselben mit anderen Basen durch genaue Zersetzung des Barytsalzes mit anderen schwefelsauren Salzen. Alle diese Salze sind leichtlöslich und sie verändern sich leicht in Berührung mit Luft und durch Erwärmen, wodurch sie zersetzt worden. Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen diese Säure nicht, aber Salpetersäure zerstört sie dagegen leicht.

Plessy stellt ausserdem theoretisch die Existenz einer Säure = S^6O^7 auf, aber es ist ihm bis jetzt noch nicht geglückt, dieselbe zu isoliren oder im reinen Zustande an eine Basis zu binden.

Umsetzung der schwefligen Säure.

Jacquelin[1]) hat gezeigt, dass wenn sich schweflige Säure allmälig auf Kosten der Luft in Wasser oxydirt, ausser Schwefelsäure auch Dithionsäure gebildet wird, dass aber auch diese letztere bei fortgesetzter Einwirkung der Luft in Schwefelsäure übergeht. Er hat ferner gezeigt, dass wenn man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von schwefliger Säure

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 110.

leitet, sich dithionige Säure bildet, was auch stattfindet, wenn man das schwefligsaure Gas in ein mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser einleitet, oder wenn man eine Lösung von Schwefelbarium mit schwefligsaurem Gas sättigt. Daraus folgt, dass schweflige Säure und Schwefelwasserstoff nicht blos in Folge eines Strebens nach Bildung von Wasser sich einander zersetzen, sondern dass auch unterschweflige Säure dabei gebildet wird, welche in Folge ihres Strebens, mehr Schwefel aufzunehmen, die Ursache ist, dass sich eine solche Lösung langsam klärt.

Allotropie des Phosphors.

Napoli[1]) hat die Bemerkung gemacht, dass der gelbe halbdurchsichtige Phosphor diese Beschaffenheit nicht in Folge einer Verunreinigung besitzt, sondern dass sie von einem eigenthümlichen Molecular-Zustande abhängig ist, und dass er in diesem Zustande dadurch erhalten werden kann, dass man ihn in einem Glasrohr unter Wasser bei + 50° — + 53° geschmolzen erhält.

Phosphamid.

Zur Bestätigung der Formel PO^2NH^3, welche Gerhardt für sein sogenanntes Phosphamid angegeben hat, und welche 1 Doppelatom Wasserstoff mehr voraussetzt, als aus Wöhler's und Liebig's Formel folgt, hat Gerhardt[2]) nun angegeben, dass es sich, wenn man es schwach mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, ohne die geringste Entwickelung von Gas auflöst, und dass, wenn man die Lösung verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt, saures schwefelsaures Ammoniumoxyd auskrystallisirt, während Phosphorsäure in der Lösung zurückbleibt.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV., 252.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 255.

Künstlich dargestellte Diamanten.

Cagniard-Latour[1]) hat seinen Irrthum bekannt, welchen er beging, als er vor mehreren Jahren angab, Diamanten auf künstlichem Wege hervorgebracht zu haben. Er fügt jedoch hinzu, dass er damals runde, durchsichtige und ungefärbte mikroskopische Blätter bekommen habe, deren Durchmesser nicht $\frac{1}{25}$ von einem Millimeter überstiegen hätte, und welche in so fern dem Diamant ähnlich waren, dass sie nicht durch Schmelzen mit kaustischem Kali angegriffen wurden, dass sie Glas ritzten und sich beim Glühen völlig verflüchtigten.

Diamant in hoher Temperatur

Als Jacquelin[2]) den Diamant der Hitze aussetzte, welche durch eine 100paarige Bunsensche Batterie hervorgebracht wird, wurde er halbgeschmolzen und in eine Coak- ähnliche Masse verwandelt. Vor dem Versuche hatte der Diamant 3,336 und nach demselben nur noch 2.6778 specifisches Gewicht. Vor dem Knallgas-Gebläse erweichte der Diamant nicht, aber er verflüchtigte sich allmälig.

Bildung von Kohle auf nassem Wege.

Göppert[3]) hat vegetabilische Stoffe unter Wasser einer Temperatur von + 65—75° ausgesetzt, und die dadurch herbeigeführten Einflüsse ein oder mehrere Jahre lang fortwirken lassen, und er hat dadurch ein Product bekommen, welches viele Aehnlichkeit mit Braunkohle hatte. Zu einem der Steinkohle ähnlichen Körper konnte er die zu den Versuchen angewandten vegetabilischen Stoffe nicht allein auf diese Weise verwandeln, aber dieses glückte doch, wenn er das Wasser mit einer höchst geringen Menge, $\frac{1}{96}$ Procent, schwefelsauren Eisenoxyduls vermischte. Diese Beobachtung kann in vielen Fällen

1) Compt. rend. XXV, 81.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 459.
3) Poggend. Ann. LXXII, 174.

zur Erklärung von geologischen Phänomenen von Wichtigkeit werden.

Bildung von Cyan.

Ueber die Bildung von Cyan hat Delbrück [1]) einige Untersuchungen ausgeführt. Er hat gefunden, dass sich dieser Körper in allen den Fällen bildet, wo Kohlenstoff und Stickstoff bei Gegenwart von einem Alkali auf einander einwirken, z. B. wenn man kohlensaures Kali, Zuckerkohle (selbst Graphit) und salpetersaures Ammoniak zusammen glüht; wenn man Stickoxydgas in der Glühhitze über Kalium leitet, welches vorher in Kohlenoxydgas geglüht worden ist; wenn man kohlensaures Ammoniak über glühendes Kalium leitet, so wie auch, wenn man ein Gemenge von Stickgas und Kohlensäuregas über erhitztes Kalium leitet. Bei Wiederholung der Versuche von Desfosses und Fownes, nämlich durch Glühen eines Gemenges von Zuckerkohle und kohlensaurem Kali in einen Strom von Stickgas wurde ebenfalls eine geringe Menge von Cyankalium erhalten.

Paracyan.

Gleichzeitig hat Delbrück einige Beobachtungen über das *Paracyan* gemacht. Beim Durchgehen aller Bereitungsmethoden des Paracyans bemerkt er, dass sie sämmtlich ein Product von ungleichen Eigenschaften und von ungleicher Zusammensetzung liefern. Durch Erhitzen von Cyanquecksilber wird ein reines Präparat erhalten, wenn das Quecksilbersalz rein und völlig getrocknet worden ist, denn wenn dies nicht der Fall ist, so kann man durch Waschen mit Wasser einen bedeutenden Theil ausziehen. Thaulow's Vermuthung, dass das beim Glühen vom Cyansilber weggehende Gas, welches er Carbazotgas nennt, eine dritte Modification von Cyan sei, fand Delbrück nicht bestätigt, weil es sich bei einer Vergleichung

1) Journ. für pract. Chemie, XLI, 161.

mit dem gewöhnlichen Cyangas in allen Beziehungen völlig damit übereinstimmend zeigte, und es nicht die abweichenden Eigenschaften, welche Thaulow davon anführt, herausstellte. Ebenso hält Delbrück nicht die von Thaulow angegebene Zusammensetzung des Paracyansilbers = $Ag^2 C^2 N$ für richtig, weil Salpetersäure selbst in der Kälte eine bedeutende Quantität von Silber auszieht. Der ganze Gehalt an Silber wird nicht ohne vorhergehende Amalgamation mit Quecksilber durch Salpetersäure oder ohne Lösung des Paracyans in concentrirter Schwefelsäure und Wieder-Ausfällung mit Wasser ausgezogen. Liebig's Ansicht, dass das Paracyansilber, welches durch Glühen von Cyansilber erhalten wird, ein Gemenge von 1 Atom Mellonsilber und 2 Atomen Kohlenstoff sei, fand Delbrück nicht gerechtfertigt, weder durch die Untersuchung der daraus beim Erhitzen entwickelten Gase, noch im Allgemeinen dadurch, dass ein Rückstand von constanter Zusammensetzung hervorgebracht werden konnte. Dazu kommt noch, dsss bei einer directen Prüfung auf Mellon nichts von diesem Körper zu erkennen war. Das Paracyan, welches durch Einleiten vom Chlorgas in eine Lösung von Cyankalium erhalten wird, ist nicht rein, sondern es verhält sich von dem auf trocknem Wege bereiteten verschieden. Es löst sich einem Theil nach mit brauner Farbe in Wasser auf, und der dabei ungelöst gebliebene Theil löst sich grösstentheils beim Behandeln mit Salpetersäure auf, und erscheint dabei in Johnston's Paracyansäure über zu gehen. Dadurch ist es sehr ähnlich dem Paracyan welches durch Glühen von feuchtem Cyanquecksilber erhalten wird, und welches nach dem Auswaschen mit Wasser von einer Verbindung ausgemacht wird,

welche zufolge einer Analyse doppelt soviel Kohlenstoff als das Cyan enthält. Ein Paracyan, welches durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf eine Lösung von Cyankalium erhalten wurde, schien damit analog zu sein. Johnston's Paracyan, welches durch Erhitzen des Bodensatzes erhalten wurde, welcher in Blausäure gebildet wird, zeigte ebenfalls einen grösseren Gehalt an Kohlenstoff, als reines Paracyan, und Delbrück glaubt nach seinen Untersuchungen, dass reines Paracyan nur durch Erhitzen von Cyanquecksilber oder von Cyansilber erhalten werden könne.

Das aus Hg Cy oder aus Ag Cy bereitete Paracyan wird nicht im Mindesten von Salpetersäure angegriffen, was aber immer geschieht mit dem, welches nach anderen Methoden bereitet worden ist. Die Lösung des letzteren in Salpetersäure wird durch Wasser theilweise mit gelber Farbe aber vollständiger durch Salze von Blei und von Silber gefällt. Aber während Johnston in dem Silberniederschlage einen Gehalt von 52,2 Procent Silber fand und danach für sein Silbersalz die Formel $\dot{Ag} C^8 N^4 O$ aufstellte, konnte Delbrück kein Silbersalz erhalten, welches mehr als 31,976 Procent Silber enthielt. Dadurch, dass er ein wenig Ammoniak zu der abfiltrirten Lösung setzte, bekam er ein Salz, welches nur 19,347 Procent Silber enthielt, und wurde die Lösung nach dem Ausfällen des letzteren Salzes mit Ammoniak basisch gemacht, so bildete sich ein Salz, worin sogar nur 3,069 Proc. Silber enthalten waren. Alle diese Umstände weisen aus, dass dieses unreine Paracyan ein Gemenge ist.

Reines Paracyan verwandelt sich beim Glühen in trocknem Kohlensäuregas in Cyan, welches sich verflüchtigt. Aber das Paracyan, welches aus Cyan-

quecksilber oder Cyansilber bereitet worden ist, lässt dabei immer einen Rückstand von Kohle zurück. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas verflüchtigt sich alles Paracyan unter Bildung von Blausäure und Ammoniak, während Kohle zurückbleibt, wie dies aus folgendem Schema zu ersehen ist: $2C^2N + 4H = C^2NH + NH^3 + 2C$. Dadurch wurde Delbrück zu einer Untersuchung veranlasst, ob der Stickstoff, welcher in Kohlen organischen Ursprungs enthalten ist, in Gestalt einer Paracyan-Verbindung enthalten sei. Er glühte eine Thierkohle in Wasserstoffgas, und dabei fand in der That die Bildung von Cyan statt. Wird reines Paracyan in Chlorgas geglüht, so bildet sich kein gasförmiges Chlorcyan, und wird das Product in eine abgekühlte Vorlage geführt, so setzt sich an den Wänden derselben ein weisser Körper ab, welcher keinen Geruch hat, sich in der Luft nicht verändert, der unverändert sublimirt werden kann und vom Wasser aufgelöst wird, ohne auf Cyan zu reagiren. Delbrück glaubt, dass diese Verhältnisse auf eine noch nicht bekannte Verbindung hindeuten. Ein Paracyan, welches nicht aus $\dot{Hg}Cy$ bereitet worden ist, bringt dabei sowohl gasförmiges als auch festes Chlorcyan hervor. Schwefel übt keinen Einfluss auf Paracyan aus, weder im Schmelzen noch wenn man ihn gasförmig darüber leitet.

Ungeachtet diese Versuche von Delbrück wenig Positives in Rücksicht auf die Natur des Paracyans enthalten, so kann man sie doch als sehr wichtig für die Geschichte des Paracyans betrachten, weil sie deutlich darlegen, dass in unseren bisherigen Kenntnissen über diesen Körper viel Fehlerhaftes enthalten war, und dass das Paracyan im hohen Grade eine genauere Untersuchung in Anspruch nimmt.

Ohne eigentlich das Paracyan studiren zu wollen, so ist Rammelsberg[1]) doch mit einigen Verhältnissen dieses Körpers in Berührung gekommen, als er die Producte untersuchte, welche beim Erhitzen gewisser Cyanüre und Doppelcyanüre gebildet werden. Rammelsberg läugnet gleichwie Delbrück die Existenz von Thaulow's Carbazotgas, und er behauptet, dass beim Glühen des Cyansilbers die Hälfte des Cyans darin gasförmig entwickelt werde, während die andere Hälfte mit dem Silber ein Paracyansilber bilde. Der beim Erhitzen von Kalium-haltigem Berlinerblau übrig bleibende Rückstand ist nicht, wie man bisher vermuthet hatte, ein Kohleneisen, sondern er enthält ungefähr 15 Procent Stickstoff, so dass seine Zusammensetzung durch die Formel $3Fe^2C^2N + FeC$ repräsentirt wird. Aber beim Erhitzen von reinem Berlinerblau wird ein Rückstand erhalten, welcher reicher an Eisen ist, aber im Uebrigen Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältnisse enthält. Wasserstoffeisencyanür zeigt beim Erhitzen ein Feuer-Phänomen und lässt einen Rückstand zurück, welcher 12 Atome Eisen, 20 Atome Kohlenstoff und 5 Doppelatome Stickstoff enthält. Die Eisencyanüre von Kalium, Calcium und Zink geben nur Stickstoff ab, mit Hinterlassung eines Eisenbicarburets und des Cyanürs von dem anderen Metall. Bleieisencyanür und Kupfereisencyanür geben einen Rückstand, der als ein Paracyanür von beiden Metallen betrachtet werden kann, gemengt mit Kohle. Cyanzink und Cyankupfer lassen eine reine Paracyan-Verbindung zurück. Von Cyankobalt und Cyannickel bleibt eine Verbindung zurück, die als eine Verbindung von dem

Verhalten der Cyanüre beim Erhitzen.

---

1) Journ. für pract. Chem. XLI, 182.

Paracyan und dem Carburet des Metalls betrachtet werden kann.

Bereitung der Cyanurensäure.

Wurtz[1]) und De Vry[2]) haben angegeben, dass wenn man gut getrockneten Harnstoff bis zu + 145° erhitzt und einen Strom von trocknem Chlorgas oder trocknem Salzsäuregas darüber leitet, Cyanurensäure (Cyanursäure) gebildet wird, und ausserdem Salmiak, Salzsäure und Stickgas. Diese Bereitungsmethode der Cyanurensäure scheint die beste zu sein. Wird die Temperatur bei der Bereitung auf + 320° erhöht, so erhält man nicht Cyanurensäure, sondern den von Wöhler und Liebig entdeckten weissen Körper.

Constitution der Cyanurensäure.

Wöhler[3]) hat seine Ansichten über die Constitution der Cyanurensäure vorgelegt, gegründet auf die Analyse einiger Salze dieser Säure. Ausgehend von Berzelius' geistreichen Ansichten über die Paarung-Verhältnisse in der organischen Chemie, hat er es wahrscheinlich gemacht, dass die Cyanurensäure, deren Zusammensetzung im verwitterten Zustande durch die Formel $C^6H^5N^3O^6$ ausgedrückt wird, eine rationelle Zusammensetzung hat nach der Formel $2C^2NO\dot{H} + C^2NHO^2$, d. h. dass sie aus 2 Atomen wasserhaltiger Cyansäure und 1 Atom Urenoxyd (dem Körper, welcher in Verbindung mit NH^3 den Harnstoff bildet) besteht. Zufolge dieser Ansicht würde diese Säure 2 Atome von einer einatomigen Base aufnehmen, um damit neutrale Salze zu bilden.

Neutrales cyanurensaures Silberoxyd, $2\dot{A}g\dot{C}y + C^2NHO^2$, wird erhalten, wenn man frisch bereitetes kohlensaures Silberoxyd allmälig in eine siedend heisse

---

1) Compt. rend. XXIV, 436.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 249.
3) Daselbst, LXII, 241.

Lösung von Cyanurensäure im Ueberschuss einträgt; wenn man eine Lösung von cyanurensaurem Ammoniumoxyd in eine siedende Lösung von überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd tropft; aber am besten, wenn man eine warme Lösung der Cyanurensäure zu einer ebenfalls warmen Lösung von essigsaurem Silberoxyd setzt. Das Salz wird nicht durch Essigsäure zersetzt, aber leicht durch Salpetersäure. Es bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich nicht im Lichte schwärzt und sich unter einem Mikroscop aus Octaëdern bestehend darstellt. Beim Erhitzen bis zu + 200° verliert es nichts an Gewicht, verändert dabei auch nicht seine Farbe, aber darüber hinaus färbt es sich zuerst braun und darauf entwickelt es einen Geruch nach Cyansäure. In Wasserstoffgas reducirt es sich zu einem violettschwarzen Oxydulsalz. Die Analyse gab

	Gefunden	Berechnet
Silber	62,82	62,95
Kohlenstoff	10,62	10,51
Wasserstoff	0,34	0,29

Das *Ammoniak-Silbersalz* = $\dot{Ag}\dot{Cy} + C^2NHO^2 + NH^3$, wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz mit kaustischem Ammoniak digerirt, wobei es ungelöst zurückbleibt. Bei + 60° fängt es an Ammoniak abzugeben.

Basisches cyanurensaures Silberoxyd, $\dot{Ag}^3\dot{Cy}^2 + C^2NHO^2$, bildet sich, wenn man salpetersaures Silberoxyd tropfenweise zu einer siedend heissen Lösung von Cyanurensäure in überschüssigem Ammoniak setzt, das Sieden nach der Fällung noch eine Weile fortsetzt und dann den Niederschlag abfiltrirt. Derselbe zeigt sich unter einem Mikroscope aus kleinen kurzen Prismen bestehend. Er scheint von einer Ammoniak-

Verbindung ausgemacht zu werden, welche beim Trocknen in höherer Temperatur sein Ammoniak abgiebt und dabei in das reine Salz von der oben angeführten Zusammensetzung übergeht.

Basisches cyanurensaures Silberoxyd mit basischem cyanurensaurem Ammoniumoxyd, $\dot{A}g^{3}\dot{\bar{C}}y^{2}C^{2}\bar{N}\bar{H}O^{2} + \dot{A}m^{3}\dot{\bar{C}}y^{2}C^{2}\bar{N}\bar{H}O^{2}$, setzt sich aus der Flüssigkeit ab, aus welcher das vorhergehende Salz abfiltrirt worden ist, in Gestalt von mikroscopischen langen, feinen Prismen. Es fängt schon bei $+ 100^{0}$ an, Ammoniak abzugeben, und es verlor in einem Versuche bei $+ 250^{0}$ zwei Doppelatome Ammoniumoxyd.

Basisches cyanurensaures Bleioxyd, $\dot{P}b^{3}\dot{\bar{C}}y^{2}C^{2}\bar{N}\bar{H}O^{2} + 2\dot{\bar{H}}$, war das einzige Bleisalz, dessen Darstellung Wöhler glücken wollte, ungeachtet er mehrere Versuche zur Hervorbringung des neutralen Salzes anstellte. Es bildet mikroscopische kleine, klare Prismen mit Zuspitzungen. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas lässt es reines geschmolzenes Blei zurück, unter Abgabe von vielem Cyanammonium und Harnstoff. Bei $+ 250^{0}$ verliert es die Hälfte seines Krystallwassers, aber die andere Hälfte giebt es nicht eher ab, als bis es anfängt zersetzt zu werden. Wird dieses Salz mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gekocht, so erhält man ein *Doppelsalz*, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{A}g\,\dot{P}b^{2}\dot{\bar{C}}y^{2} + C^{2}\bar{N}\bar{H}O^{2} + \dot{\bar{H}}$.

Cyanurensaures Kupferoxyd konnte nicht auf einem bestimmten Sättigungsgrade erhalten werden, aber ein *Ammoniak-Kupferoxydsalz* wird erhalten, wenn man eine verdünnte warme Lösung von cyanurensaurem Ammoniumoxyd mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak vermischt, worauf sich beim Erkalten ein schönes

veilchenblaues Salz absetzte, welches unter einem Mikroscope amethystfarben erscheint und aus vierseitigen Prismen mit zwei breiteren Seiten und zwei Zuspitzungsflächen besteht. Bei + 230° verliert es 14,85 Procent. Wöhler stellt nach vorgenommenen quantitativen Bestimmungen für das frisch gefällte Salz die Formel $\dot{C}u^2 \dot{A}m \dot{\overline{C}}y^2 C^2 \overline{N}\overline{H} O^2 + \overline{N}\overline{H}^3 + 2\dot{\overline{H}}$ und für das bei + 230° getrocknete Salz die Formel $\dot{C}u^2 \dot{A}m \dot{\overline{C}}y^2 C^2 \overline{N}\overline{H} O^2$ auf.

Saure cyanurensaure Baryterde, $\dot{B}a^2 \dot{\overline{C}}y^2 + \dot{\overline{H}}^2 \dot{\overline{C}}y^2 + 2C^2 \overline{N}\overline{H} O^2 + 4\dot{\overline{H}}$, wird erhalten, wenn man Barytwasser so lange zu einer siedenden Lösung von Cyanurensäure setzt, als sich der dabei entstehende Niederschlag wieder auflöst. Die Flüssigkeit wird dann bis zu + 60° abgekühlt und in dieser Temperatur eine Zeitlang erhalten, wobei ein krystallinischer Niederschlag entsteht, der abfiltrirt wird. Das Salz verliert bei + 280° die 4 Atome Wasser.

Neutrale cyanurensaure Baryterde, $\dot{B}a^2 \dot{\overline{C}}y^2 + C^2 \overline{N}\overline{H} O^2 + 3\dot{\overline{H}}$, entsteht, wenn man eine warme Lösung der Cyanurensäure in überschüssiges Barytwasser tropft, oder wenn man zu einer siedenden Lösung von Cyanurensäure und Chlorbarium tropfenweise Ammoniak setzt. Bei + 250° gehen 2 Atome Wasser daraus weg, aber das dritte Atom Krystallwasser kann nur in einer Temperatur entfernt werden, in welcher das Salz anfängt eine Zersetzung zu erleiden.

Bereitung der chlorigen Säure.

Als De Vry [1]) die Bereitung der Chlorsäure auf die Weise versuchte, dass er gleiche Atome chlorsaures Kali und Weinsäure in der Wärme in Wasser

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 248.

auflöste, und den gebildeten Weinstein beim Erkalten auskrystallisiren liess, bekam er keine Chlorsäure sondern anstatt dessen ein Doppelsalz von chlorsaurem und weinsaurem Kali. Die Mutterlauge von diesem Doppelsalze enthielt viel Chlorsäure und Weinsäure, und sie entwickelte beim Aufkochen eine reichliche Quantität chloriger Säure, verunreinigt durch Kohlensäure.

Dichtigkeit der Gase von flüchtigen Phosphorverbindungen.

Cahours[1]) hat die Dichtigkeit der Gase von einigen flüchtigen Phosphorverbindungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Das Phosphorsuperchlorid, PCl^5, zeigte bei einer Temperatur von

+ 182°	eine Dichtigkeit von	5,078
190°	—	4,987
200°	—	4,851
230°	—	4,302
250°	—	3,991
274°	—	3,840
288°	—	3,670
289°	—	3,690
300°	—	3,654
327°	—	3,656
336°	—	3,656.

Da es sich nach diesen Versuchen herausstellte, dass Mitscherlich's Bestimmung der Dichtigkeit des Phosphorsuperchloridgases = 4,85, umfassend 1 Volum gasförmigen Phosphor und 10 Volumen Chlor, condensirt zu 6 Volumen, nicht völlig richtig ist, sondern dass die Condensation nur bis zu 8 Volumen stattgefunden hat, nach welcher Annahme die berechnete Dichtigkeit = 3,61 ist, so wirft Cahours die Frage auf, ob nicht das Phosphorsuperchlorid als aus

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 369.

gleichen Volumen Phosphorsuperchlorür und Chlor ohne Condensation bestehend angesehen werden müsse, weil in diesem Falle die Berechnung folgendes Resultat gibt:

$\frac{1}{2}$ Volum	Phosphorchlorürgas	2,40
$\frac{1}{2}$ —	Chlorgas	1,22
		3,62,

was nahe mit dem Versuche übereinstimmt. Diese Annahme sucht er durch Bestimmung der Dichtigkeit der von Serullas entdeckten Verbindung von Phosphor, Chlor und Schwefel, welche derselbe nach der Formel PCl^3S^2 zusammengesetzt betrachtet, die aber nach anderen Ansichten $= 2PS^5 + 3PCl^5$ ist, und welche bei der Bestimmung der Dichtigkeit ihres Gases zeigte, dass sie bei

$+ 180^0$ eine Dichtigkeit hat	=	5,963
244 —		5,879
298 —		5,878.

Bei der Bestimmung der Dichtigkeit des Phosphoracichlorids (S. gleich weiter unten) zeigte dasselbe bei

$+ 151^0$ eine Dichtigkeit von	5,334
215 —	5,298
275 —	5,295.

Wurtz[1]) hat die Verbindung genauer untersucht, welche Wasser mit Phosphorsuperchlorid hervorbringt, und er hat gezeigt, dass sie am leichtesten und reinsten dargestellt werden kann, wenn man das Superchlorid in eine schlecht verschlossene Flasche bringt, in die man zugleich ein Rohr mit Wasser eingestellt hat. Nachdem sie dann lange genug auf einander eingewirkt haben, so ist das Wasser auf eine solche Weise zersetzt worden, dass sich der Wasserstoff Phosphoracichlorid.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 477.

desselben mit einem Theil Chlor zu Salzsäure vereinigt hat, während der freigewordene Sauerstoff mit einem Theil Phosphor in Verbindung getreten ist. Wird die Flüssigkeit destillirt, so geht Salzsäure über, und wenn der Siedepunkt auf + 110° gestiegen ist, so destillirt die untersuchte Verbindung über.

Im reinen Zustande bildet die Verbindung eine farblose Flüssigkeit, welche stark das Licht bricht, 1,7 specif. Gewicht hat, bei + 110° siedet, in der Luft weisse Dämpfe ausstösst, und durch Wasser sich in Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt. Von Schwefelwasserstoff wird sie nicht angegriffen, selbst bei Mitwirkung von Sonnenlicht. Mit Ammoniak bildet sie eine weisse feste Verbindung. Wurtz nennt sie Phosphorchloroxyd, und er giebt für sie die Formel $P€l^5O^2$, d. h. sie ist ein Phosphorsuperchlorid, worin 2 Doppelatome Chlor durch 2 Atome Sauerstoff ersetzt sind. Aber sie ist deutlich nichts anderes, als eine Verbindung von Phosphorsäure mit der entsprechenden Chlorverbindung des Phosphors, so dass ihre rationelle Formnl $2\ddot{\ddot{P}} + 3P€l^5$ wird. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
Chlor	69,0	68,9	68,8
Phosphor	20,0	20,5	20,7
Sauerstoff	—	—	10,5
			100.

Flüssiges Chlorcyan.

Wurtz[1]) hat einige Angaben über das flüssige Chlorcyan mitgetheilt, dessen Existenz zwar schon früher bekannt war, aber worüber unsere Kenntnisse bis jetzt sehr beschränkt waren. Es wird erhalten, wenn man Cyanhydrochlorür (S. gleich weiter unten)

1) Compt. rend. XXIV, 438.

auf Quecksilberoxyd einwirken lässt, wobei man zur Vermeidung jeder Temperatur-Erhöhung das letztere vorher mit pulverisirtem Chlorcalcium vermischt. Wird dann nach einiger Zeit das Gemische destillirt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche stark die Augen angreift, schwerer als Wasser ist, bei + 16° siedet und bei — 7 krystallisirt. Das Gas davon brennt nicht. Von Wasser wird sie bedeutend aufgelöst und die Lösung fällt nicht Silbersalze; setzt man aber zuerst ein wenig Kali hinzu, so entwickelt sie beim Neutralisiren mit Salpetersäure Stickgas und Kohlensäuregas, und dann fällt sie Silbersalze. Sie scheint also durch das Alkali in Salzsäure und in Cyansäure verwandelt zu werden, welche letztere wiederum in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Ohne genauere Zahlenwerthe mitzutheilen, gibt Wurtz für das flüssige Chlorcyan die Formel $C^4N^2Cl^2$, so dass es also isomerisch ist mit dem schon früher untersuchten sowohl gasförmigen als auch festen Chlorcyan.

Cyanhydrochlorür.

Leitet man nach Wurtz[2]) Chlorgas in wasserhaltige Cyanwasserstoffsäure, so findet eine geringe Erhöhung der Temperatur statt, wobei die Flüssigkeit nach Chlorcyan riecht. Kühlt man den sich entwickelnden Dampf ab, so condensirt sich eine flüssige sehr flüchtige Flüssigkeit, welche durch Schütteln mit Wasser von Salzsäure und Cyanwasserstoffsäure befreit werden kann. Durch Rectification über Chlorcalcium wird sie dann rein erhalten. Sie ist nun eine farblose Flüssigkeit, welche die Augen angreift und zum Husten reizt. Sie kocht bei + 20°, brennt mit violetter Flamme, löst sich bedeutend in Wasser auf und diese Lösung fällt Silberlösung mit weisser Farbe.

2) Comptes rend. XXIV, 437.

Trocknes Chlorgas zersetzt sie in Salzsäure und in festes Chlorcyan. Wurtz hat noch keine analytische Einzelheiten mitgetheilt, sondern er stellt nur die Formel $C^6N^5Cl^2H$ dafür auf. Diese Elemente scheinen am besten zusammengepaart werden zu können zu $2C^2NCl + C^2NH$, d. h. zu einer Verbindung von 2 Atomen Chlorcyan mit 1 Atom Cyanwasserstoffsäure.

Einwirkung des Chlors auf eine Lösung von Cyanquecksilber.

Der problematische Körper, welchen schon früher Gay-Lussac und Serullas bei der Einwirkung des Chlors auf Cyanquecksilber bemerkt haben, ist von Bouis[1]) in Dumas' Laboratorium zum Gegenstande einiger Untersuchungen gemacht worden. Er bereitete ihn auf die Weise, dass er Chlor auf eine im Sieden gesättigte Lösung von Cyanquecksilber unter dem Einflusse von Sonnenlicht einwirken liess, wobei sehr bald schwere, gelbe, öläbnliche Tropfen anfingen, sich auf dem Boden des Gefässes anzusammeln, und zugleich Quecksilberchlorid, Chlorammonium und Chlorwasserstoffsäure in der Flüssigkeit gebildet wurden, während Chlorcyan, Stickgas und Kohlensäure gasförmig weggingen. Das gelbe ölähnliche Product verhält sich nach dem Auswaschen ganz neutral auf Reactionspapiere, aber beim Aufbewahren unter Wasser zersetzt es sich allmälig unter Bildung von Oxalchlorid, C^2Cl^5, und von Salzsäure. Es besitzt einen starken Geruch, welcher zu Thränen reizt, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder niedergeschlagen. Es brennt mit russender Flamme und ist etwas explodirend. Seine Zusammensetzung kann mit der Formel $2C^2NCl^2 + C^2Cl^5$ ausgedrückt werden. Die Analyse gab nach einer Mittelzahl:

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 446.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	10,67	11,5
Stickstoff	8,39	8,9
Chlor	78,63	79,5
	97,69	99,9.

Bouis erklärt den Process der Zersetzung und Bildung auf folgende Weise. Aus $4HgC^2N + 13Cl + 4\dot{H}$ werden gebildet:

1 Atom von dem gelben Product $= 2C^2NCl^2 + C^3Cl^3$.
4 — Quecksilberchlorid $= 4HgCl$.
2 — Kohlensäure $= 2\ddot{C}$.
1 — Chlorammonium $= NH^4Cl$.
1 — Stickstoff $= N$.

Abgesehen von dem besondern Umstand in dieser Erklärung, dass nämlich 13 Aequivalente Chlor erforderlich sein sollen, um in der Lösung 4 Atome Hg Cy zu zersetzen, nimmt dieselbe auch die Existenz eines eigenthümlichen Chlorcyans auf, welches bis jetzt weder im isolirten Zustande noch in einem solchen Paarungs-Verhältnisse bekannt geworden ist, dessen Metamorphose genügend erklärt worden wäre. Wir müssen also noch, bis analytische Resultate vollkommen die Abwesenheit von Wasserstoff, welcher, wofern Wurtz's oben angeführte Angaben Bestätigung gewinnen, wahrscheinlich auch hier eintritt, dargelegt haben, sowohl die in Rede stehende Verbindung als auch die sogleich folgenden mehr als Probleme ansehen, deren Natur vom qualitativen und vom quantitativen Gesichtspunkte aus genauer zu erforschen ist, als dass wir ihre rationelle Znsammensetzung schon als bestimmt annehmen.

Erwärmt man die vorhin angegebene Flüssigkeit gelinde, so fängt sie an zu sieden und darauf destil-

lirt, unter Abgabe von Stickgas und etwas Kohlensäuregas (da aber die gelbe Flüssigkeit keinen Sauerstoff enthält, so entsteht hier die Frage: woher bekommt die Kohlensäure ihren Sauerstoff?), eine farblose Flüssigkeit über, welche beim ruhigen Stehen Krystalle von $C^2 ЄCl^3$ absetzt. Durch wiederholte Rectificationen kann man sie dann von dem weniger flüchtigen Oxalchlorid befreien. Die überdestillirte Flüssigkeit ist schwerer als Wasser, und sie besitzt einen starken Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und Aether, reagirt stark sauer, und kocht bei $+ 85^0$, wiewohl dieser Siedepunkt sich etwas verändert. Sie brennt mit rother an den Rändern grüner Flamme, und wird durch Ammoniak zu mehreren Producten verändert, unter denen Chlorammonium und $Є ЄCl^5$ vorkommen. Ihre Zusammensetzung hat Bouis mit der Formel $2C^2 N ЄCl + 3C^2 ЄCl^5$ ausgedrückt, d. h. sie ist eine Verbindung von dem bekannten Chlorcyan mit Oxalchlorid. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff	12,36	11,57	12,35	12,5
Stickstoff	4,90	5,10	—	5,8
Chlor	81,80	80,42	81,63	81,6.

Wird die im Vorhergehenden angeführte gelbe Flüssigkeit mit concentrirter Salpetersäure in gelinder Wärme behandelt, so ist die Einwirkung äusserst heftig, so dass es am besten ist, sie zuerst eine Zeitlang in der Kälte auf einander einwirken zu lassen und dann sehr langsam zu erhitzen. Bei der dann stattfindenden wechselseitigen Einwirkung entwickeln sich Stickgas, Kohlensäuregas und salpetrigsaures Gas, zugleich mit anderen gelben, stark riechenden Dämpfen, die sich mit der überschüssigen Salpetersäure in der

Vorlage condensiren. Bei der Rectification bildet sich $C\,Cl^3$, und die Destillation muss so oft wiederholt werden, als noch Bildung desselben bemerkt wird. Dann erhält man zuletzt eine ungefärbte, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche denselben Geruch besitzt, wie die vorhergehende Flüssigkeit, aber stärker. Bouis gibt dafür die Formel $C^6 N^2 Cl^5 O^4$, die er dann verwandelt in $\left.\begin{matrix} C^4 N^2 Cl^4 \\ O^4 \end{matrix}\right\} + C^2 Cl^3$, was so viel sagen soll, dass das erste Glied von einer höheren Chlorverbindung des Cyans ausgemacht werde, worin das Chlor zur Hälfte durch Sauerstoff substituirt worden ist. Da jedoch die Reactions-Verhältnisse dieses Körpers noch wenig studirt worden sind, so dürfte die empirische Formel vorgezogen werden müssen, wenn auch nicht aus einem anderen, so doch wenigstens aus dem Grunde, dass sie kein Wissen darstellt, was doch nicht existirt. Bei der Analyse hat er folgende Resultate nach einer Mittelzahl erhalten:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	10,18	10,9
Stickstoff	8,03	8,5
Chlor	75,80	75,6
Sauerstoff	—	4,9.

Beim Behandeln der gelben Flüssigkeit mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak entstehen andere Verbindungen, die aber nicht genauer untersucht worden sind, als dass Oxalchlorid darunter auftritt. Dasselbe ist der Fall, wenn man sie mit Kalium behandelt, wobei aber auch schwache Detonationen entstehen.

Als Poselger[1]) eine Reinigung des im Handel **Bromkohlenstoff.**

1) Poggend. Ann. LXXI. 297,

vorkommenden Broms durch Destillation versuchte, bemerkte er, dass sich der Siedepunkt desselben fortwährend erhöhte, und dass das Ueberdestillirende eine immer hellere Farbe bekam. Als er dann das zuletzt Ueberdestillirende allein aufsammelte und dasselbe durch Behandeln mit Kali von freiem Brom reinigte, so schied sich ein farbloser ölartiger Körper ab, der sich bei der Analyse als Bromkohlenstoff = CBr auswies, zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	6,88	7,12
Brom	91,75	92,88
	98,63	100

Dieser Bromkohlenstoff ist bis jetzt wenig bekannt gewesen. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, hat 2,436 specif. Gewicht, einen angenehmen ätherartigen Geruch und einen süssen Geschmack, und bricht stark das Licht. Durch Einwirkung der Luft färbt er sich gelb und nachher roth. Er kocht bei + 120°. Salpetersäure und Schwefelsäure verändern ihn höchst unbedeutend, selbst in der Wärme. Von Kalilösung wird er nicht angegriffen, aber durch Schmelzen mit Kalihydrat wird er vollständig zersetzt. Kocht man seine Lösung in Alkohol mit einer Lösung von Kali in Alkohol, so wird er ebenfalls, wiewohl langsam zersetzt. Von Aether wird er ebenfalls aufgelöst, aber wenig von Wasser. Er erstarrt nicht bei — 25°.

Ausziehen des Jods.

Um Jod aus verdünnten Lösungen auszuziehen, so empfiehlt Persoz[1]) die Anwendung eines Gemisches von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Natron in Auflösung, womit die jodhaltige Flüssigkeit gekocht wird. Ist der Niederschlag grün, so leitet man mehr schweflige Säure in die Flüssig-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 105.

keit und kocht von Neuem. Die schwoflige Säure reducirt dabei nicht allein das Kupferoxyd zu Kupferoxydul, sondern auch die Jodsäure, wenn diese in der Flüssigkeit vorhanden ist. Der Niederschlag von Kupferjodür wird auf gewöhnliche Weise behandelt.

Verunreinigung des Jods

Meier[1]) hat ein im Handel vorkommendes Jod untersucht und als er seine Aufmerksamkeit auf einige weisse nadelförmige Krystalle richtete, welche sich von selbst daraus in einer Temperatur von + 15—20° sublimirt hatten, fand er bei ihrer genaueren Untersuchung, dass sie Jodcyan waren.

Fluor.

Louyet[2]) hat sich damit beschäftigt, um Fluor durch Zersetzung von Fluorsilber mit Chlor in dem Knox'schen Flussspath-Apparate darzustellen. Er bekam dabei ein stark riechendes farbloses Gas, welches Pflanzenfarben nicht bleichte, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung von Sonnenlicht zersetzte, und welches Glas wenig angriff, aber dagegen leicht andere Metalle als Gold und Platin.

Wasserfreie Fluorwasserstoffsäure stellte Louyet auf die Weise dar, dass er die Säure, welche man bisher als wasserfrei betrachtete, über geschmolzene Phosphorsäure leitete, wodurch er ein Gas bekam, welches noch bei — 12° gasförmig war. In der Luft rauchte es stark in Folge seines Strebens, sich mit Wasser zu vereinigen. Glas wurde nur unbedeutend davon angegriffen. Kuhlmann's Angabe, dass Flussspath durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und dass dadurch eine wasserfreie Fluorwasserstoffsäure erhalten werde, konnte Louyet nicht bestätigen.

Fluorsilber und Fluorquecksilber enthalten Wasser,

1) Archiv der Pharm. LI, 29.

2) Compt. rend. XXIII, 960. XXIV, 434.

welches jedoch in höherer Temperatur daraus weggeht, und wobei das letztere in Quecksilberoxyd-Fluorid überzugehen scheint. Wenn Schwefel auf Fluorblei einwirkt, so scheint eine Zersetzung stattzufinden, bei welcher ausser Schwefelblei auch Fluorschwefel gebildet wird, welcher letztere jedoch nicht Glas angreift. Wird Fluorblei mit Schwefelsäure behandelt, so wird es nicht vollständig dadurch zersetzt, sondern nur bis zur Bildung von $\dot{P}b\dddot{S} + PbFl$.

Louyet hat auch einige Versuche angestellt, um das Atomgewicht des Fluors zu bestimmen, dadurch, dass er natürliches und künstliches Fluorcalcium mit Schwefelsäure zersetzte, und er ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass das Gewicht eines Doppelatoms von Fluor nach einer Mittelzahl seiner Versuche = 239,81 ist. Berzelius gibt dafür die Zahl 235,435 an, und man sollte vermuthen, dass sie der Wahrheit näher liege, da es die Beschaffenheit dieser Bestimmungen mit sich bringt, dass sie eher zu einem höheren als zu niedrigem Resultat führen.

Kieselsäure. Doveri[1]) hat einige Untersuchungen über die Kieselsäure bekannt gemacht. Es hat sich dabei gezeigt, dass sowohl der Concentrationsgrad der Kalilösung als auch die Art, nach welcher die Säure zugesetzt wird, einen Einfluss ausüben, wenn man versucht, die Kieselsäure aus ihrer Lösung in Kali durch eine Säure niederzuschlagen. Setzt man die fremde Säure tropfenweise zu, so fällt die Kieselsäure grösstentheils nieder. Setzt man sie auf ein Mal zu, so so scheidet sich nur eine unbedeutende Quantität davon ab. Sättigt man eine so verdünnte Lösung der Kieselsäure, dass diese nicht durch andere Säuren

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 40.

daraus abgeschieden wird, mit Kochsalz, so entsteht eine bedeutende Fällung. Ist die Kieselsäure einmal ausgefällt, so löst sie sich nicht wieder in Säuren auf, aber wohl in Kali, was auch der Fall ist mit der Kieselsäure, welche sich aus dem Wasser abgesetzt hat, in welches Fluorkieselgas eingeleitet worden ist. Durch Einleiten von Kohlensäuregas oder durch Vermischen mit Kalibicarbonat kann man die Kieselsäure aus kieselsaurem Kali in Gestalt eines Kleisters ausfällen, und die dadurch niedergeschlagene Kieselsäure ist weiss, undurchsichtig, und löst sich nicht in Säuren auf, wiewohl sie durch diese durchsichtig wird. Setzt man dann Wasser hinzu, so wird sie wieder undurchsichtig, flockig im Ansehen, und sie kann dann abfiltrirt werden. Die Kieselsäure, welche bei gewöhnlicher Lufttemperatur aus einem kieselsauren Alkali oder aus Fluorsilicium abgeschieden worden ist, wird von einem Hydrat ausgemacht, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\dot{H}\dddot{Si}$ ausgedrückt wird, und welches bei + 100° die Hälfte seines Wassers verliert, so dass es in $\dot{H}\dddot{Si}^2$ übergeht. Kohlensaure Alkalien lösen sowohl eine gefällte als auch eine geglühte Kieselsäure unter Entwickelung von Kohlensäure auf. Wird kieselsaures Alkali durch eine Lösung von einem Metallsalze niedergeschlagen, so ist der entstandene Niederschlag ein Gemenge von kieselsaurem Metalloxyd und freier Kieselsäure, woraus sich das erstere in Säuren auflöst, aber nicht die letztere. Doveri bekam krystallisirtes Kieselsäure-Hydrat in Gestalt von durchsichtigen, stark glänzenden und mit amorphem Kieselsäurehydrat untermengten Krystallen, als er kieselsaures Alkali mit Kupferchlorid ausfällte, den Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure wieder auflöste, die ungelöste Kieselsäure

abfiltrirte, die Lösung durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreite und nach dem Abfiltriren im luftleeren Raume über Kalk verdunstete.

Kieselchlorsulfid.

Pierre[1]) hat gefunden, dass wenn man Schwefelwasserstoff und Chlorkiesel zusammen durch ein glühendes Porcellanrohr leitet, viel Chlorwasserstoffsäure gebildet wird. Leitet man die Producte durch ein U förmig gebogenes und abgekühltes Rohr, so condensirt sich daraus eine rauchende Flüssigkeit von unangenehmen und reizendem Geruch, welche durch darin aufgeschlämmten Schwefel etwas trübe ist. Lässt man sie ruhig stehen, so setzt sich der Schwefel auf dem Boden ab, aber zugleich krystallisirt auch ein wenig reiner Schwefel in kleinen schiefen Prismen mit rhombischer Basis aus. Bei der Rectification dieser Flüssigkeit geht zuerst ein wenig Chlorkiesel über, gemengt mit ein wenig von der neuen Verbindung, und darauf geht diese rein über, in Gesalt einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit, welche übel riecht und in der Luft stark raucht. Ihr specif. Gewicht ist 1,45. In Wasser entwickelt sie reichlich Schwefelwasserstoff. Sie kocht etwas über + 100°. Atomistisch hat sie sich als eine Verbindung von Chlorkiesel mit Schwefelkiesel herausgestellt, zusammengesetzt nach der Formel $2Si\,Cl^5 + Si\,S^3$, welche Pierre mit $Si\,Cl^2\,S$ gibt. Die Resultate der Analyse sind:

	Gefunden	Berechnet
Chlor	65,80	65,47
Schwefel	15,05	14,83
Kiesel	19,54	19,70
	100,39	

Die Dichtigkeit des Gases davon zeigte sich beim Versuche = 4,78 bei + 214.

1) Compt. rend. XXIV, 814.

Atomgewicht des Magnesiums.

In Berzelius' Jahresberichte XXVII, 21, wurden Scheerer's Bestimmungen des Atomgewichts von Magnesium mitgetheilt. Da man gegen die von ihm angewandte Methode den Einwurf machen konnte, dass die mit dem schwefelsaurem Baryt niedergerissene Talkerde auch etwas Chlorbarium eingemengt hätte enthalten können, und dass also eine doppelte Correction erforderlich gewesen sein würde, um ein Endresultat zu erhalten, wozu ausserdem noch kommt, dass das Atomgewicht des Bariums selbst noch nicht mit der äussersten Genauigkeit bekannt ist, welche nöthig ist, um darauf das Atomgewicht eines anderen einfachen Körpers zu gründen, so habe ich[1]) in Verbindung mit Nordenfeldt einige Versuche ausgeführt, um diese Zahl zu bestimmen. Dabei sind wir von der Analyse der oxalsauren Talkerde ausgegangen, welches Salz wir nach der Formel $\dot{Mg}\ddot{C} = + 2\dot{H}$ zusammengesetzt betrachten, und wir haben uns bestrebt, durch Glühen den Gehalt an Talkerde darin genau zu bestimmen, um das Atomgewicht des Magnesiums von den Atomgewichten des Kohlenstoffs und Sauerstoffs abhängig zu machen, welche letzteren wir mit aller möglichen Sicherheit kennen. Um dann das dadurch erhaltene Atomgewicht zu controliren, so haben wir die durch Glühen des oxalsauren Salzes erhaltene Talkerde in Schwefelsäure wieder aufgelöst, die Lösung verdunstet und das Gewicht der zurückgebliebenen schwefelsauren Talkerde nach dem Glühen bestimmt. Zufolge der von Berzelius angenommenen Atomgewichte für Kohlenstoff = 75,12, für Wasserstoff = 12,48 und für den Schwefel = 200,75 haben wir gefunden:

---

1) Öfvers. af K. V. Akad. Förhandl. IV, 120.

$\dot{Mg}\ddot{C} + 2\dot{H}$:		Rückständige Talkerde davon nach dem Glühen:		Atomgewicht der Talkerde danach:	Schwefelsaure Talkerde, erhalten aus jener Talkerde durch Behandeln mit Schwefelsäure:		Atomgewicht der Talkerde berechnet nach dieser schwefelsauren Talkerde:
7,2634	Grm.	1,9875	Grm.	154,304	5,8995	Grm.	154,349
6,3795	„	1,7464	„	154,509	5,1783	„	154,818
6,3653	„	1,7418	„	154,366	5,1666	„	154,673
6,2216	4	1,7027	„	154,410	—	„	—
Mittel	. . .	. . .	. . .	154,422	—		154,613.

Wird das Mittel aus beiden Reihen dieser Versuche gezogen, so erhält man 154,504 für das Atomgewicht des Magnesiums, eine Zahl, welche sehr nahe mit der Mittelzahl überein kommt, die Berzelius aus Scheerer's Angaben abgeleitet hat.

Thorerde. Nachdem das Vorkommen der Thorerde in Pyrochlor von Miask von Hermann in Abrede gestellt worden ist, hat Wöhler [1]), welcher die Existenz dieser Erde in dem angeführten Mineral angegeben hatte, dasselbe von Neuem auf diese Thorerde geprüft, und er hat seine erste Angabe bestätigt gefunden. Diese kann jetzt um so viel mehr als richtig angesehen werden, da Berzelius eine Probe von der aus dem Pyrochlor dargestellten Erde, welche Wöhler ihm zu einer genaueren Untersuchung und Bestimmung zugesandt hatte, in einem Schreiben an Wöhler für wahre Thonerde erklärt.

Atomgewicht des Selens. Sacc [2]) hat einige Versuche ausgeführt, um das Atomgewicht des Selens genauer zu bestimmen. Das im Handel vorkommende Selen reinigte er dadurch

---

1) Poggend. Ann. LXX, 336.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 119.

von Tellur, Schwefel und schwefelsaurem Kalk, dass er es in Salpetersäure auflöste, die Lösung bis zur Trockne verdunstete, und den Rückstand bis zum Glühen erhitzte, wobei sich selenige Säure sublimirte, mit Zurücklassung von telluriger Säure und Gyps. Nachdem dann die sublimirte selenige Säure von Neuem in Wasser aufgelöst und die Lösung in der Wärme mit saurem schwefligsaurem Ammoniumoxyd behandelt worden war, wurde das hierbei ausgefällte Selen als rein angenommen.

Nach den Versuchen über den Schmelz- und Erstarrungspunkt des so gereinigten Selens nimmt Sacc den Schmelzpunkt als Mittelzahl zu + 200° an.

Als Sacc versuchte das Selen mit Salpetersäure zu seleniger Säure zu oxydiren, bekam er bei drei Versuchen:

Selen.	Selenige Säure.	Atomgew. d. Selens.
59,5 Grammen.	83,3 Grm.	500,00
60,25 „	84,05 „	506,30
42,10 „	59,30 „	489,52.

Eigenthümlich genug gibt Sacc an, dass die beiden ersten Versuche ein zu hohes Atomgewicht gegeben hätten, weil die dazu verwandte selenige Säure eine Spur von Salpetersäure enthalten habe. Denn wenn dieses der Fall gewesen wäre, so hätte gerade das Umgekehrte statt finden müssen, d. h., diese Versuche haben zu einer niedrigeren Zahl geführt, als sie wirklich ist. Aus diesem Grunde räumt daher Sacc nur dem dritten Versuche ein Stimmrecht ein.

Sacc versuchte vergebens, ein bestimmtes Gewicht von seleniger Säure aus ihrer Lösung in Säure durch ein Barytsalz auszufällen, weil dabei immer eine Portion selenigsaurer Baryterde in der Lösung zurück-

blieb, selbst wenn diese mit Ammoniak übersättigt wurde.

Darauf versuchte Sacc eine bestimmte Quantität seleniger Säure durch saures schwefligsaures Ammoniumoxyd zu reduciren, und er bekam bei drei Versuchen folgende Resultate:

Selenige Säure.	Selen.	Atomgewicht des Selens.
0,6800 Grm.	0,4828 Grm.	489,64
3,5227 „	2,5047 „	488,00
4,4870 „	3,1930 „	493,50.

Da diese Methode übereinstimmende Resultate gab und folglich auch brauchbar zu sein schien, so versuchte er sie dadurch zu controliren, dass er selenigsaure Baryterde in der Wärme mit Salzsäure und saurem schwefligsaurem Ammoniumoxyd behandelte und dabei das Gewicht des schwefelsauren Baryts und des daraus abgeschiedenen Selens bestimmte. Auf diese Weise wurden drei Versuche ausgeführt, welche Sacc nicht berechnete, und welche deutlich ausweisen, dass diese Methode nicht brauchbar ist, nicht einmal als eine Controle, weil die Resultate zu sehr variirten, wie sich dieses aus den Berechnungen, welche ich nach Sacc's Wägungen gemacht habe, deutlich ersehen lässt. Er hat nämlich erhalten:

Selenigsaurer Baryt.	Selen und schwefelsaurer Baryt.	Atomgewicht des Selens.
0,8803 Grm.	1,0311	600,32
0,8172 „	0,9497	699,59
2,9236 „	3,5000	370,17

Die Reduction eines bestimmten Gewichts seleniger Säure zu Selen durch Zink kann nicht quantitativ ausgeführt werden, weil das dadurch reducirte Selen Zink enthält. Dagegen glückte es besser, durch Zersetzung von selenigsaurer Baryterde mit Schwefel-

säure, Wägen des gebildeten schwefelsauren Baryts und durch Berechnung der Zusammensetzung des selenigsauren Salzes danach ein gutes Resultat zu bekommen. Nach einer Mittelzahl von 4 übereinstimmenden Analysen hat Sacc dieses Salz zusammengesetzt gefunden aus:

Seleniger Säure	41,95
Baryterde	58,05,

wonach das Atomgewicht des Selens 491,49 sein würde. Da er nahe zu demselben Resultat oder Atomgewicht, nämlich 494,41, kam, als er selenigsaures Silberoxyd mit concentrirter Schwefelsäure im Sieden zersetzte, und das neu gebildete Salz der Glühhitze aussetzte, ungeachtet er selbst bemerkt, wie sich dabei ein wenig metallisches Silber gebildet habe, so scheinen in Rücksicht auf das Atomgewicht für Selen = 490,93 noch einige Zweifel übrig geblieben zu sein, bei dem Sacc jedoch zuletzt stehen geblieben ist, weil es das Mittel nach den Analysen der selenigen Säure und der selenigsauren Baryterde war. Wir dürften also noch bis auf Weiteres mit Grund das grösste Vertrauen zu dem Atomgewicht 495,285 haben, welches von Berzelius angegeben und welches aus der Analyse des Chlorselens = $Se\,Cl^2$ abgeleitet worden ist.

Bussy[1]) hat die Löslichkeit der beiden verschiedenen Modificationen von arseniger Säure in Wasser untersucht. Dabei hat er eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali angewandt und bestimmt, wie viel von derselben erforderlich war, um $\dot{\dot{A}}s$ in $\overset{\cdot\cdot}{\dot{\dot{A}}}s$ zu verwandeln. Ein Ueberschuss von übermangansaurem Kali färbt die Flüssigkeit. Durch seine Versuche ist Arsenige Säure

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 321.

er zu folgenden Schlüssen gekommen: Die glasige arsenige Säure ist, den früheren Angaben widersprechend, in Wasser auflöslicher als die opake, und zwar bis zu dem Grade, dass 1000 Theile Wasser bei + 13° von der glasigen Säure 40 Theile aufnehmen, während sie von der opaken nicht mehr als 13 Theile auflösen. Die glasige Säure löst sich rascher in Wasser auf, wie die opake. Eine constante Löslichkeit kann für beide Modificationen nicht angegeben werden. Die opake Säure verwandelt sich durch anhaltendes Kochen mit Wasser in die glasige, von welcher letzteren sich dann 100 Theile bei + 100° in 1000 Theilen Wasser auflösen. Durch den Einfluss des Wassers in niedriger Temperatur geht die glasige Säure in die opake über. Ein Gemenge beider Säure-Modificationen in einerlei Lösung erklärt die bisher bemerkten Verschiedenheiten in Rücksicht auf ihre Löslichkeit. Feines Zerreiben erleichtert die Löslichkeit der opaken Säure, aber ohne sie zu vergrössern, während die Löslichkeit der glasigen Säure dadurch vermindert wird, aus dem Grunde, dass die letztere in pulverisirtem Zustande nicht auflöslicher ist, als die opake, ohne dass sie übrigens weder durch das Zerreiben noch durch die Berührung mit dem Wasser eine Veränderung erfährt. Die durch langsame Einwirkung von Ammoniak opak gewordene Säure und die aus Wasser krystallisirte Säure verhalten sich gegen Wasser gleich, und sie scheinen einerlei Modification anzugehören. In verdünnter Salzsäure löst sich die opake Säure langsamer, wie die glasige. Dieser Umstand, welcher auch das Product der Lösung modificirt, erklärt ausserdem weshalb H. Rose bei dem Anschiessen der opaken Säure aus ihrer Lösung nicht dasselbe Lichtphänomen wahr-

nehmen konnte, als wenn er die glasige Säure auskrystallisiren liess. Den Unterschied, welchen man bei dem Verhalten beider Säuren gegen Lacmustinctur zu erkennen geglaubt hatte, ist nur scheinbar, und er rührt nur davon her, dass die Lösungen nicht gleich viel von beiden Säuren aufgelöst enthalten.

Meurer[1]) hat mehrere Bereitungs-Methoden des Jodarseniks geprüft, und er hat gefunden, dass sie alle keine constante Verbindungen liefern. Er hat daher nun folgende Methode angegeben: Man löst 1 Drachma Jod in 4 Unzen Alkohol und leitet so lange Arsenikwasserstoffgas, welches aus Arsenikzink mit Salzsäure entwickelt wird, in die Lösung, bis sie farblos geworden ist. Die Lösung, welche dann Arsenikjodür und Jodwasserstoffsäure enthält, wird zur Krystallisation verdunstet, wobei das Arsenikjodür in regelmässigen sechsseitigen Tafeln von constanter Zusammensetzung anschiesst. Von dem angewandten Jod erhält man fast die Hälfte als Jodarsenik. **Jodarsenik.**

Setzt man das Einleiten des Arsenikwasserstoffs in die Lösung noch fort, nachdem die Flüssigkeit schon farblos geworden ist, so bildet sich ein anderes gefärbtes Product. Die Farbe kann jedoch durch einen neuen Zusatz von Jod wieder weggenommen werden.

Bensch[2]) hat genauer die Ursachen der verschiedenen Angaben studirt, welche man in Rücksicht auf die Bereitung eines arsenikfreien Antimons nach Liebig's Vorschrift erhalten hat, welche sich auf das Schmelzen eines Arsenik-haltigen Antimons mit kohlensaurem Natron gründet, und wonach einige Chemiker ein reines Antimon erhalten zu haben an- **Reinigung des Antimons.**

---

1) Archiv der Pharm. LII, 1.

2) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 273.

geben, während Anderen die Entfernung des Arseniks dadurch nicht hat gelingen wollen. Bensch hat es dabei wahrscheinlich zu machen gesucht, dass das Antimon, welches zu der Reinigung angewandt werden soll, nach Berthier's Methode bereitet worden und demnach Eisen enthalten muss, indem die Entfernung des Arseniks von der Bildung eines künstlichen Arsenikkieses $= FeS^2 + FeAs^2$ abhängig sei. Ist das Antimon nicht Eisen-haltig, so kann man ein wenig Schwefelkies zusetzen, was jedoch nicht erforderlich ist, wenn man das Antimon nach Berthier's Vorschrift bereitet hat, nämlich durch Schmelzen von 100 Theilen Schwefelantimon, 42 Theilen Eisenfeile, 10 Th. wasserfreien schwefelsauren Natron und 2 Th. Kohle. Vermischt man das dabei erhaltene Antimon mit $\frac{1}{16}$ Schwefelantimon und $\frac{1}{8}$ trockner Soda, so erhält man es durch einständiges Schmelzen frei von Arsenik, wenn man dann den gebildeten Regulus herausnimmt und umschmilzt, das erste Mal mit $1\frac{1}{2}$ Theil und das zweite Mal mit einer gleichen Gewichtsmenge Soda. Bensch führt auch an, dass zuweilen ein Arsenik-freies Schwefelantimon im Handel vorkomme.

Antimonoxyd. Hornung [1]) hat mitgetheilt, dass man zur Bereitung des Antimonoxyds durch Kochen mit Schwefelsäure auch Schwefelantimon, anstatt des metallischen Antimons anwenden kann. Das schwefelsaure Antimonoxyd, welches man dabei erhält, wird mit Wasser ausgewaschen, das ungelöste basische schwefelsaure Antimonoxyd durch kohlensaures Natron zersetzt und das Oxyd mit Wasser gut ausgewaschen. Das auf diese Weise bereitete Antimonoxyd ist vollkommen

---

1) Archiv der Pharm. L, 47.

rein, um zur Bereitung des weinsauren Antimonoxyd-Kali angewandt zu werden.

Antimonsäurehydrat.

Fremy [1]) gibt an, dass das nach irgend einer Methode bereitete Antimonsäurehydrat immer eine Zusammensetzung habe, welche der Formel $\ddot{S}b + 4\dot{H}$ entspricht.

Atomgewicht des Chroms.

Die Atomgewichtszahl des Chroms, auf welche Peligot in den letzteren Jahren aufmerksam machte, ohne jedoch dieselbe genauer zu bestimmen, als dass sie zwischen 325 und 335 liegen solle, wurde kürzlich von Berlin nach Analysen des chromsauren Silberoxyds zu 328,87 festgestellt. Inzwischen sind in dem verflossenen Jahre neue Bestimmungen von Moberg [2]) und von Jacquelin [3]) ausgeführt worden, um die Richtigkeit dieser Zahl zu prüfen und sicher zu erforschen. Jacquelin hat nicht die Einzelheiten seiner Analysen mitgetheilt, sondern er führt nur an, dass er diese Zahl bei den Analysen des violetten Chlorchroms = 313 gefunden habe. Aber Moberg hat sich dadurch zum Zweck zu gelangen bemüht, dass er den Oxydgehalt sowohl im schwefelsauren Chromoxyd als auch im Chloralaun bestimmte. Er bereitete schwefelsaures Chromoxyd nach Schrötter's Methode, trocknete das Salz bei + 330°, trieb dann die Schwefelsäure aus durch Glühen zuerst für sich und nachher in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, und er bekam dabei folgende Resultate:

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 174.

2) Dissertatio chemica de Oxido chromoso. Helsingforsiae 1847.

3) Compt. rend. XXIV, 679. — Revue scientifique. XXX, 198.

A. Schwefelsaures Chromoxyd	Chromoxyd	Atomgewicht des Chroms
0,542 Grm.	0,212 Grm.	332,538
1,337 „	0,523 „	332,599
0,5287 „	0,207 „	333,313.

Da er aber vermuthete, dass das Salz einen Ueberschuss an Schwefelsäure enthalten haben könne, der durch das Trocknen bei + 330° nicht ausgetrieben worden sei, so erhitzte er dasselbe bis zur schwächsten Rothglühhitze und er bekam nun nach derselben Behandlungsweise desselben folgende Resultate:

B. Schwefelsaures Chromoxyd	Chromoxyd	Atomgewicht des Chroms
1,033 Grm.	0,406	336,371
0,868 „	0,341	336,019

Bei der Analyse des Chromalauns, welcher längere Zeit getrocknet worden war, bekam er durch Wägen und Berechnen des Chromoxyds folgende Resultate:

C. Chromalaun	Chromoxyd	Atomgewicht des Chroms
1,3185 Grm.	0,213 Grm.	334,332
0,7987 „	0,1290 „	334,207
1,0185 „	0,1645 „	334,206
1,0206 „	0,1650 „	334,769
0,8765 „	0,1420 „	335,980
0,7680 „	0,1242 „	334,945
1,6720 „	0,2707 „	335,601
0,5410 „	0,0875 „	335,012
1,2010 „	0,1940 „	334,278
1,0010 „	0,1620 „	335,372.

Da jedoch der Chromalaun eine Neigung besitzt, bei dem Trocknen über Schwefelsäure einen Theil seines Krystallwassers zu verlieren, so machte er zwei Analysen mit einem Alaun, welcher nur auf Löschpapier und nicht über Schwefelsäure ge-

trocknet worden war, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

D. Chromalaun	Chromoxyd	Atomgewicht des Chroms
0,7715 Grm.	0,1235 Grm.	329,086
1,3740 „	0,2200 „	329,224.

Als Mittel nach den Versuchsreihen B und C nimmt Moberg das Atomgewicht des Chroms zu 335,091 an. Inzwischen sollte ich glauben, dass keine der Versuchsreihen A und B ein Stimmrecht zur Feststellung des fraglichen Atomgewichts haben könne, da bekanntlich die dreiatomigen Basen selbst in einer niedrigeren Temperatur leicht einen Theil ihrer Säure verlieren und dadurch basisch werden. Und was die Versuchsreihe C betrifft, so kann sie ebenfalls wenig Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, indem Moberg selbst bemerkt, dass der Chromalaun, ungeachtet seiner Neigung einen Theil des chemisch gebundenen Wassers zu verlieren, längere Zeit über Schwefelsäure verwahrt worden sei. Es bleibt also nur die Reihe D übrig, worin man gegen das dazu verwandte Salz keinen erheblicheren Einwurf machen kann. Das Mittel der beiden Bestimmungen gibt die Zahl 329,15, welche demnach als die der Wahrheit am nächsten kommende sein würde, wiewohl auch dieser Reihe keine Entscheidung eingeräumt werden kann bei einem Metall, dessen Atomgewicht nach sichereren Ausgangspunkten bestimmt werden kann.

Chromoxydulhydrat.

Moberg hat auch Chromoxydulhydrat unter solchen Umständen bereitet, dass es während des Trocknens keinen Sauerstoff aus der Luft aufnehmen konnte. Im trocknen Zustande war es ein dunkelbraunes Pulver, welches sich schwierig und nur in concentrirten Säuren auflöste. Die gefundene Zusammensetzung entsprach der Formel $\dot{C}r + \dot{H}$. Wurde das Chrom-

oxydul beim Zutritt der Luft ausgewaschen, so nahm es aus dieser Sauerstoff auf, und verwandelte sich dadurch in $\dot{\mathrm{Cr}}\,\ddot{\overline{\mathrm{Cr}}} + 3\dot{\mathrm{H}}$.

Ueberchromsäure?

Barreswill[1]) hat nach der Quantität von Gas, welche beim Vermischen einer Lösung von saurem chromsaurem Kali mit einer sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird, eine Rechnung angestellt und will durch diese gefunden haben, dass die blaue Farbe, welche die Lösung dabei annimmt, von der Bildung einer Ueberchromsäure = $\overline{\mathrm{Cr}}$ mit sieben Punkten herrühre. Unter Entwickelung von Sauerstoff verschwindet die blaue Farbe wieder, wenn man etwas Alkali oder Bleioxyd zusetzt, und die einzigen Basen, mit welchen die höhere Säure Verbindungen einzugehen schien, waren Chinin und Strychnin, deren Aetherlösungen damit unlösliche Verbindungen von schmutzig violetter Farbe hervorbrachten.

Molybdänsesquioxydul.

Als Kobell[2]) versuchte, natürliches molybdänsaures Bleioxyd mit siedender Salzsäure und metallischem Kupfer zu behandeln, so fand er, dass sich mehr Kupfer auflöste, als zur Verwandlung des Kupfers in $\dot{\overline{\mathrm{Cu}}}$ erforderlich war, unter gleichzeitiger Bildung von $\ddot{\mathrm{Mo}}$ auf Kosten der vorhandenen Molybdänsäure. Bei einem dann angestellten quantitativen Versuche zeigte es sich, dass $\frac{1}{2}$ Mal so viel Kupfer aufgelöst wurde, und dass folglich ein Oxydationsgrad des Molybdäns vorhanden sein musste, welcher bis jetzt noch nicht dargestellt worden war, und welcher von $\dddot{\overline{\mathrm{Mo}}}$ ausgemacht wird, so dass er Molybdänsesquioxydul genannt werden muss.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 364.
2) Journ. für pract. Chem. XLI, 158.

In Folge einer Untersuchung des nordamerikanischen Columbits hat H. Rose[1]) erklärt, dass dieses Mineral als elektronegativen Bestandtheil hauptsächlich Niobsäure enthält, mit nur einer sehr geringen Menge von Pelopsäure. Ausserdem hat er[2]) auch angeführt, dass der schwedische, bei Ytterby vorkommende, schwarze Yttrotantalit als elektronegativen Bestandtheil hauptsächlich Tantalsäure enthält, mit nur einer geringen Spur von Wolframsäure, dass er aber weder Niobsäure noch Pelopsäure enthalte, und er hat dieses sowohl durch die Uebereinstimmung des daraus bereiteten Tantalchlorids mit dem aus dem Finnländischen dargestellten, als auch durch das specifische Gewicht beider Säuren dargelegt. Vorher hatte Rose[3]) die von Sibirien herstammenden und damit verwandten Mineralien, worin Hermann ein Neues Metall, das Ilmenium gefunden zu haben angegeben hatte, einer genaueren Prüfung unterworfen, und es dabei wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Ilmeniumsäure nichts anders als eine wolframhaltige Niobsäure ist, und diese Erklärung darauf gestützt, dass das angegebene niedrigere specifische Gewicht, als das der Tantalsäure, auch bei der Niobsäure stattfindet, wenn diese mit Wolframsäure verunreinigt ist; dass das Gelbwerden der Ilmensäure in der Hitze und das Blauwerden derselben, wenn man sie mit Salzsäure übergiesst und dann mit Zink in Berührung bringt, ebenfalls der Niobsäure angehört, vorzüglich wenn diese wolframhaltig ist; dass die Eigenschaft der Ilmensäure, beim Glühen mit kohlensaurem Natron mehr Kohlensäure auszutreiben als die Tantalsäure, gleichwohl auch die

Niobium, Tantalum und Ilmenium.

---

1) Poggend. Ann. LXX, 572.
2) Poggend. Ann. LXXII, 155.
3) Daselbst, LXVI, 157.

Niobsäure theilt. Was aber die Unlöslichkeit des Ilmensäurehydrats in concentrirter Salzsäure, als Unterscheidungsmittel von der Niobsäure, anbetrifft, so hat Rose auch die Unlöslichkeit der letzteren angegeben, wenn man niobsaures Natron mit Salzsäure im Ueberschuss fällt, wiewohl sie löslich ist, wenn man Niobchlorid mit Salzsäure kocht und dann Wasser hinzufügt. Hermanns Angabe, dass die Ilmensäure nicht die Flüsse vor dem Löthrohre färbt, rührt nach Rose davon her, dass zu wenig Säure zugesetzt und diese mit den Flusse zu kurze Zeit im Reductionsfeuer behandelt worden ist. Ausserdem hat Rose keinen Unterschied in dem Verhalten der Säure aus dem Ittroilmenit (Samarskit) gegen Gallapfelinfusion und gegen Kaliumeisencyanür, wie dasselbe von der Niobsäure bekannt ist, bemerken können.

Inzwischen hat Hermann[1]) eine neue Abhandlung über sein Ilmenium publicirt. Er bereitet die Ilmensäure aus dem Ittroilmenit und dem sibirischen Pyrochlor durch Glühen des Minerals mit der 6 fachen Gewichtsmenge sauren schwefelsauren Kalis, Ausziehen der Masse mit Wasser, neues Schmelzen des ungelösten Rückstandes mit saurem schwefelsauren Ammoniumoxyd, und neues Ausziehen mit Wasser. Der ungelöste Rückstand wird dann mit Schwefelsäure gekocht und mit Wasser wieder ausgezogen, wobei eine Schwefelsäure-haltige Ilmensäure zurückbleibt. Hermann hat das Atomgewicht des Ilmeniums bestimmt, sowohl durch eine Analyse des Chlorilmeniums, angenommen dass dieses $Il\,Cl^2$ sei, als auch durch Analyse des ilmensauren Natrons, $\dot{N}a\,\ddot{I}l$, und er hat dabei die Zahlen 782,9, 780,18 und 790,7 erhalten, wonach

1) Journ. für pract. Chemie, XL, 457.

er das Mittel davon = 786,59 als das der Wahrheit am nächsten kommende Atomgewicht annimmt. Die Ilmensäure nimmt in starker Glühhitze eine gelbe Farbe an, die beim Erkalten wieder verschwindet. Enthält sie Schwefelsäure, so ist die gelbe Farbe intensiver. Ihr specif. Gewicht ist = 4,10 — 4,20 — 43,0. Das Ilmensäurehydrat wird zwar durch Zersetzung eines ilmensauren Alkali's mit Salzsäure erhalten, aber in diesem Falle leicht alkalihaltig, weshalb es durch Zersetzung von Chlorilmenium mit Wasser oder durch anhaltendes Auswaschen der schwefelsauren Ilmensäure bereitet werden muss. Wird Chlorilmenium mit Salzsäure und Zink behandelt, so wird es sogleich braun, und lässt man das Zink so lange einwirken, als noch freie Säure vorhanden ist, so schlagen sich braune Flocken nieder, welche Hermann für ein Oxyd hält. Beim Glühen in Wasserstoffgas wird die Ilmensäure sogleich bleigrau. Schwefelilmenium, $Il S^3$, wird erhalten, wenn man Schwefelkohlenstoff über glühende Ilmensäure leitet, wobei sich dann Schwefelilmenium und Kohlensäure bilden. Auf nassem Wege wird es nicht gebildet. Beim Einkochen des Ilmensäurehydrats mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich eine durchsichtige hornartige Masse, die durch Behandeln mit Wasser aufquillt und unlösliche schwefelsaure Ilmensäure zurücklässt. Auf dieses Verhalten zu Schwefelsäure hat Hermann die Reinigung der Ilmensäure gegründet, weil sowohl die Niobsäure als auch die Tantalsäure und Pelopsäure in Schwefelsäure ziemlich löslich sind. Chlorilmenium, $Il Cl^2$, wird gebildet, wenn man Chlorgas über ein glühendes Gemische von Ilmensäure und Kohle leitet, wobei es sich in Gestalt von schwefelgelben Prismen absetzt. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, wobei es eine weisse Farbe bekommt

und nach Salzsäure riecht. Von Wasser wird es in Ilmensäurehydrat und in Salzsäure zersetzt, aber von concentrirter warmer Salzsäure wird es vollkommen aufgelöst. Beim Erhitzen in einem Glaskolben wird es zersetzt, indem sich anfangs ein dunkelgelbes, flüchtigeres und schmelzbareres Chlorid, Il Cl^3, und darauf Il Cl^2 sublimirt, während auf dem Boden des Kolbens ein Acichlorid zurückbleibt. Aus einer Lösung von ilmensaurem Natron schlägt Salzsäure, wenn man sie im Ueberschuss zusetzt, gewöhnliches Ilmensäurehydrat nieder, wobei jedoch zuweilen ein wenig Ilmensäure in der Lösung zurückbleibt. Das Ilmensäurehydrat löst sich in Fluorwasserstoffsäure reichlich auf, aber die Lösung wird beim Verdunsten zersetzt, was noch mehr geschieht, wenn dies bis zur Trockne fortgesetzt wird, so dass es dann nur noch theilweise in Wasser wieder aufgelöst wird. Setzt man Fluornatrium zu einer Lösung von Ilmensäure in Fluorwasserstoffsäure, so erhält man beim Verdunsten Krystalle von Fluorilmenium-Natrium. Das Ilmensäurehydrat wird nicht beim Kochen mit kohlensaurem Natron aufgelöst; wird aber die Ilmensäure mit kohlensaurem Natron zusammen geglüht, so treiben 100 Theile Ilmensäure ungefähr 28 Theile Kohlensäure aus, und die geglühete Masse, welche eine gelbliche Farbe hat, sintert zwar zusammen, aber sie schmilzt nicht. In einer starken alkalischen Flüssigkeit ist das ilmensaure Natron fast unlöslich, aber es löst sich in Wasser auf und die Lösung liefert beim Verdunsten farblose, schuppige und sehr durchsichtige Krystalle, von etwas Glasglanz. In der Luft ziehen die Krystalle Kohlensäure an und verwittern dabei. Eine Lösung des ilmensauren Natrons zieht, wenn man sie der Luft aussetzt, ebenfalls Kohlensäure an, und da-

bei setzt sich ein saures Natronsalz ab. Das neutrale Salz enthält 5 Atome Wasser $= \dot{Na}\,\ddot{Il} + 5\dot{H}$. Mit den Lösungen aller geprüften nicht alkalischen Basen gibt das ilmensaure Natron Niederschläge. Die Lösungen von saurem chromsaurem Kali, Oxalsäure und von Weinsäure bewirken in einer Lösung von ilmensaurem Natron keine Fällung, aber dagegen wird Ilmensäurehydrat durch Essigsäure daraus niedergeschlagen. In einer Lösung von ilmensaurem Natron bewirkt ein Gemisch von Galläpfeltinctur und Salzsäure einen braunen Niederschlag, aber ohne Salzsäure ist der Niederschlag viel heller, das Mittel von Rothgelb und Braun haltend. Kaliumeisencyanür und Salzsäure bilden in einer Lösung von ilmensaurem Natron einen braunen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats, wogegen unter denselben Umständen in tantalsaurem Natron ein schwefelgelber, in niobsaurem Natron ein rother und in pelopsaurem Natron ein braunrother Niederschlag gebildet wird, wie dieses aus Rose's Versuchen bekannt ist.

Bekanntlich hat Berzelius[1]) nach der Zusammensetzung des tantalsauren Baryts die Tantalsäure so zusammengesetzt angenommen, dass sie aus 3 Atomen Sauerstoff und 2 Atomen Radical besteht, und ausserdem nach quantitativen Bestimmungen bei der Zersetzung des Schwefeltantals durch Chlor das Atomgewicht des Tantals, vorausgesetzt, dass die Tantalsäure $= \bar{Ta}$ ist, zu 1148,365 berechnet. Hermann, welcher mit Grund das krystallisirte tantalsaure Natron, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{Na}\,\bar{Ta} + 5\dot{H}$, so betrachtet, dass ihm für die Entscheidung dieser Frage ein grösseres Stimmrecht eingeräumt werden müsse,

1) Berzelius' Lehrb. der Chemie. 1845. III, 1209.

als dem Barytsalz, hat nun Berzelius' Analyse berechnet mit der Annahme, dass die Säure = $\bar{\text{Ta}}$ ist, und er hat dabei gezeigt, dass jene Zahl 1331,15 sein müsse, welche auch gut mit dem Atomgewicht übereinstimmt, welches Hermann bei der Analyse des in gelben Prismen sublimirten Tantalchlorids (dargestellt aus dem finnländischen Mineral) bekommen hat, und welches zu einem Atomgewicht für das Tantal führte = 1333,56 führte. Ebenso hat Hermann, (welcher bei der Darstellung von Niobpräparaten aus sibirischem Aeschynit ein niobsaures Natron bereitete, welches im Aeusseren zwar viele Aehnlichkeit mit ilmensaurem Natron haben soll, welches aber nach der Formel $\dot{\text{Na}}\dot{\text{Ni}} + 7\dot{\text{H}}$ zusammengesetzt ist) durch Analyse sowohl des wasserfreien niobsauren Natrons als auch des Chlorniobiums, welches seiner Angabe nach sich theils in schwammähnlichen Massen und theils in federförmig gruppirten Prismen sublimirt, das Atomgewicht des Niobiums zu 1251,53 bestimmt.

Erkennen wir also auch Rose's Bemerkungen an in Betreff der Uebereinstimmung von Ilmensäure und Niobsäure: in dem specifischen Gewicht, in dem Verhalten beim Glühen in Wasserstoffgas, in dem Ansehen und dem Verhalten der Hydrate beim Behandeln mit Salzsäure und Zink, in der fast völligen Ausfällung aus einer alkalischen Lösung durch Salzsäure, in der Quantität von Kohlensäure, welche sie beim Glühen aus kohlensaurem Natron austreiben, (wobei nach Hermann ein basisches niobsaures Natron gebildet wird), und in dem Ansehen ihrer Natronsalze, so ist Hermann[1]) doch der Ansicht, dass hinreichende Verschiedenheiten existiren: in dem Verhalten

1) Journ. für pract. Chemie, XLII, 129.

vor dem Löthrohre, wobei die Niobsäure mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme ein blaues, die Ilmensäure dagegen ein bestimmt ungefärbtes Glas gibt; in dem Verhalten beim Behandeln mit Salzsäure und Zink, wodurch die Niobsäure sogleich eine schöne blaue Lösung gibt, während die Ilmensäure schmutzig blau und dann braun wird, und keine blaue Färbung entsteht, wenn der Versuch mit Chlorilmenium angestellt wird; Niobsäure löst sich leicht in warmer concentrirter Schwefelsäure und die Lösung kann mit Wasser etwas verdünnt werden, ohne dass eine Fällung stattfindet, während die Ilmensäure nicht im Geringsten von Schwefelsäure aufgelöst wird; saures schwefelsaures Niobsäure-Natron löst sich in wenig Wasser auf zu einer klaren Flüssigkeit, während dieselbe Ilmensäure-Verbindung durch die geringste Quantität Wasser vollständig zersetzt wird; saures schwefelsaures Niobsäure-Kali löst sich leicht und vollständig in warmer concentrirter Salzsäure auf, während dieselbe Ilmensäure-Verbindung ganz unlöslich ist (saures schwefelsaures Ilmensäure-Ammoniumoxyd löst sich jedoch in warmer concentrirter Salzsäure auf); Galläpfeltinctur und Kaliumeisencyanür bewirken in den Lösungen von ilmensaurem und niobsaurem Natron ganz verschiedene Farben-Nuançen; das Atomgewicht des Ilmeniums ist 786,59, während das des Niobiums = 1251,53 ist (nach Rose soll das Niobium selbst ein noch höheres Atomgewicht haben, wie das Tantal, welches 1331,15 hat).

Wiewohl es nicht meine Absicht ist, in den mineralogischen Theil überzugehen, so glaube ich doch, bloss um das Vorkommen der seltenen hierher gehörigen chemischen Körper an neuen Fundorten nach-

zuweisen, hier erwähnen zu müssen, dass Damour[1]) den Tantalit zu Limoge in Frankreich gefunden und analysirt hat, und dass Scherer[2]) mehrere hierher gehörige Mineralien (Eukolit, Wöhlerit, Euxenit, Polykras, Niob-pelopsaures Uran-Manganoxydul, krystallisirte Pechblende in Norwegen gefunden hat. Scheerer hat dabei zugleich einige chemische Charaktere für die gemengten Säuren angegeben.

Titan. Das Atomgewicht des Titans ist von Pierre[3]) einer neuen Prüfung unterworfen worden. Er begann damit, Titanbichlorid mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd auszufällen. Das Titanbichlorid, $Ti\,Cl^2$, wurde durch wiederholte Rectification gereinigt, bis es einen constanten Siedepunkt angenommen hatte. Pierre zeigt, wie das Titanbichlorid durch Berührung mit der Luft zersetzt wird, und dass daher die Atomgewichts-Bestimmung als die richtigste betrachtet werden müsse, welche mit einem gegen Luftzutritt so viel als möglich geschützt gewesenen Präparat gemacht worden ist. Man kann dabei fragen, was bei dieser Zersetzung durch die Luft stattfindet? Da aber hierbei wahrscheinlich nichts anderes stattfinden kann, als dass das Titanbichlorid Feuchtigkeit anzieht, und mit dieser Salzsäure und eine dieser entsprechende Quantität Titansäure bildet, so folgt, dass das durch die Luft veränderte Titanbichlorid für einerlei Gewichtsquantität weniger Chlor enthalten muss als das frisch bereitete, und dass es folglich ein höheres Atomgewicht für das Titan geben würde. Inzwischen hat bei Pierre's Versuchen ge-

1) Journ. für pract. Chem. XLII, 451.
2) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. IV, 230.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 257.

rade das Entgegengesetzte stattgefunden, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

Versuch	Angewandte Quantität von Ti Cl²		Verbrauchtes Silber		Danach berechnetes Atomgewicht des Titans
1	0,8215	Grm.	1,84523	Grm.	314,76
2	0,7740	"	1,73909	"	314,37
3	0,7775	"	1,74613	"	314,94
4	0,7160	"	1,61219	"	311,84
5	0,8085	"	1,82344	"	309,38
6	0,6325	"	1,42230	"	313,41
7	0,8155	"	1.83705	"	311,30
8	0,8165	"	1,83899	"	311,58
9	0,8065	"	1.81965	"	309,41.

Das Material für die drei ersten Versuche war auf das sorgfältigste gegen den Zutritt der Luft aufbewahrt worden, während das für die 6 folgenden Bestimmungen verwandte durch den Zutritt der Luft mehr oder weniger verändert worden war. Da man sich jedoch bei einer kritischen Prüfung von Pierre's Versuchen nicht das niedrigere Atomgewicht erklären kann, welches die Anwendung des durch die Luft veränderten Präparats für die Analyse ergeben hat, so ist man gezwungen zu vermuthen, dass irgend ein anderer Umstand, vielleicht die Reinheit des Präparats oder die Brauchbarkeit der Methode die Ursache der Verschiedenheiten gewesen ist, so dass also doch noch das Atomgewicht des Titans als zu den vielen gehörend angesehen werden muss, welche in Zukunft noch mit aller möglichen Schärfe bestimmt werden müssen.

Ebelmen[1]) hat einige der Verbindungen des Titans untersucht, und er hat dabei einige Umstände

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 385.

wahrgenommen, welche vorher nicht bemerkt worden waren. Wird Titanbichlorid mit Wasserstoffgas zusammen einer höheren Temperatur ausgesetzt, indem man die gemengten Gase durch ein glühendes Rohr leitet, so destillirt zwar unverändertes Bichlorid über, aber zugleich setzen sich an den kälteren Theilen des Rohrs dunkel violette breite Schuppen ab, die einen starken Glanz haben, und welche ein neues Titanchlorid = $\overline{Ti}\,\overline{Cl}^3$ sind. Dieses Titansesquichlorid hat wenig Bestand, denn wird es beim Zutritt der Luft in einem Platintiegel erhitzt, so zersetzt es sich in der Art, dass Titanbichlorid weggeht, während Titansäure in dem Tiegel zurückbleibt. Dasselbe findet, wiewohl langsamer statt, wenn man es in der Luft liegen lässt, wobei es aber am Ende zerfliesst und flüssig wird. Wasser löst es mit Entwickelung von Wärme auf, die Lösung ist violettroth, wird aber in der Luft allmälig farblos, indem sich Titansäure daraus niederschlägt.

Die Lösung des Titansesquichlorids in Wasser gibt mit kaustischen Alkalien einen dunkelbraunen Niederschlag, dessen Farbe bald nachher unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Schwarz, Blau und Weiss übergeht. Hiernach will es scheinen, dass das blaue Oxyd zwischen $\dddot{\overline{Ti}}$ und $\ddot{Ti}$ liegt, und dass es wahrscheinlich eine Verbindung von beiden ist. Kohlensaure Alkalien verhalten sich fast eben so wie die kaustischen, indem aber bei der Fällung die Kohlensäure weggeht. Schwefelwasserstoff übt keine Wirkung darauf aus, und Schwefelammonium scheint nur Sesquioxyd zu fällen. Die Lösung des Titansesquichlorids übt eine stark reducirende Wirkung aus: sie reducirt schweflige Säure unter Abscheidung von Schwefel; schlägt Gold, Silber und Quecksilber aus

den Salzen derselben nieder; reducirt Kupferoxydsalze zu Kupferoxydulsalzen, und dasselbe geschieht auch mit Eisenoxydsalzen. Bei der Bildung des Titansesquichlorids entstehen, ausser ein wenig metallisches Titan, welches sich in Gestalt einer messinggelben Schicht an den inneren Theilen des Reductionsrohrs absetzt, auch einige goldgelbe Blätter, welche im geringen Grade flüchtig sind und sich nicht durch Wasser verändern. Ammoniak zersetzt sie mit Abscheidung eines Oxyds, und die Lösung enthält dann Chlor, woraus zu folgen scheint, dass sie eine noch niedrigere Chlorverbindung sind, wahrscheinlich $Ti\,\bar{Cl}$. Die Quantität der dabei erhaltenen Chlorverbindung war jedoch zu gering, um die Natur derselben genauer bestimmen zu können.

Erhitzt man die Titansäure anhaltend in einem Strom von völlig trocknem Wasserstoffgase (die geringste Quantität von Feuchtigkeit verhindert das Gelingen des Versuchs), so wird sie schwarz und verliert bedeutend an Gewicht. Der Gewichtsverlust stimmt nahe mit der Bildung von $\ddot{\bar{T}}$ oder Titansesquioxyd überein. Das auf diese Weise gebildete Sesquioxyd oxydirt sich schwierig beim Rösten, und Salpetersäure und Salzsäure greifen es nicht an. Von Schwefelsäure wird es mit violetter Farbe aufgelöst. Zufolge dieser Reduction der Titansäure zu Sesquioxyd durch Wasserstoffgas will es scheinen, dass die Methode, das Titaneisen durch Glühen in Wasserstoffgas zu analysiren, nicht zuverlässig ist.

Löst man Titansesquichlorid in Schwefelsäure auf, so wird beim Verdunsten eine schön violette, warzenförmig krystallinische Masse erhalten, welche schwefelsaures Titansesquioxyd ist. Im Kochen setzt sie Titansäure ab. Ein vollkommen reines Präparat hat

aus diesem Salz nicht dargestellt werden können, weshalb die Analysen desselben immer mehr Schwefelsäure gegeben haben, als aus der Formel $\dddot{Ti}\dddot{S}^3$ folgt.

Ebelmen hat mehrere misslungene Versuche angestellt, um durch Behandeln der Titansäure mit Schwefelkohlenstoff in der Wärme ein Schwefeltitan von constanter Zusammensetzung zu bekommen. Wiewohl dabei ein bald schwärzeres, bald dunkelgrüneres Product erhalten wird, so hat er doch gezeigt, dass das dadurch erhaltene Schwefeltitan in seiner Zusammensetzung mehr mit der Formel $Ti^2 S^3$ als mit $Ti S^2$ übereinstimmt. Inzwischen hat Ebelmen ein $Ti S^2$ auf die Weise dargestellt, dass er Titanbichlorid und Schwefelwasserstoff zusammen durch ein stark glühendes Rohr leitete, wobei es sich in grossen, krystallinischen Schuppen von starkem und dem Musivgold ähnlichen, messinggelben Metallglanz absetzte. In der Luft veränderte es sich allmälig unter Entwickelung des Geruchs nach Schwefelwasserstoff. Es löste sich weder in Salzsäure noch in verdünnter Schwefelsäure, aber Königswasser löste es vollständig auf, was nicht der Fall mit dem ist, welches durch Behandeln der Titansäure mit Schwefelkohlenstoff erhalten wird. Beim Erhitzen in der Luft verwandelt es sich in Titansäure, welche dabei die Schuppenform des Sulfurets behält.

Unterscheidung der galvanischen Vergoldung von einer anderen.

Barral [1]) hat eine Methode angegeben um zu prüfen, ob ein Gegenstand auf trocknem Wege mittelst Quecksilber oder ob er auf galvanischem Wege vergoldet worden ist. Man löst nämlich den vergoldeten Gegenstand in verdünnter Salpetersäure auf, wobei das Gold in feinen Blättern ungelöst zurückbleibt. War nun die Vergoldung auf trocknem Wege

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 354.

geschehen, so sind diese Goldblätter auf der Aussenseite, d. h. auf der Seite, welche nicht mit dem vergoldeten fremden Metall in Berührung gewesen war, rein goldgelb, während sie auf der Innenseite eine mehr oder weniger rothbraune Farbe haben. Diese rothbraune Farbe rührt davon her, dass das Quecksilber auf der Innenseite ein wenig von dem fremden Metall aufgelöst hat, und dass folglich beim Auflösen in Salpetersäure ein feiner zertheiltes Gold hervortritt. Hat die Vergoldung auf nassem Wege stattgefunden, so sind die in Salpetersäure unlöslichen Goldblätter auf beiden Seiten vollkommen goldgelb.

Goldoxyd.

Figuier [1]) hat alle bis jetzt angegebenen Bereitungsmethoden des Goldoxyds geprüft, wobei er fand, dass sie sämmtlich eine zu geringe Ausbeute liefern, und er hat daher folgende Darstellungsweise für dieses jetzt technisch und pharmaceutisch sehr gebräuchliche Oxyd angegeben: Man löst Gold in der 4fachen Gewichtsmenge Königswasser auf, verdunstet die Lösung bis zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser wieder auf und verdunstet die Lösung noch ein Mal bis zur Trockne, um so viel wie möglich alle überschüssige Säure zu entfernen. Nach Wiederauflösung des Goldchlorids in Wasser setzt man so viel chlorfreies kaustisches Kali zu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, und darauf so viel von einer Lösung von Chlorbarium, dass der anfangs gelbgrüne Niederschlag von goldsaurem Baryt in Folge gefällter Baryterde in Weiss übergeht. Dann ist alles Gold ausgefällt, und der Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen, mit Salpetersäure behandelt und damit einige Minuten lang gekocht, um

1) Journ. für pract. Chem. XII, 401.

alle Baryterde auszuziehen. Nachdem dann das ungelöste Goldoxyd gehörig ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet worden ist, hat man ein reines Product. Es darf nicht in höherer Temperatur im Wasserbade getrocknet werden, weil es dabei einem Theil nach zersetzt wird.

Geschmolzenes Iridium und Rhodium.

Hare[1]) hat Iridium und Rhodium vor dem Knallgasgebläse geschmolzen und er hat dabei gefunden, dass sich diese beiden Metalle mit einem Messer etwas schneiden lassen, wiewohl sie sehr hart und fast unschmiedbar sind. Das Iridium hat nach dem Schmelzen die blassgelbe Farbe des Antimons und ein specif. Gewicht = 21,8. Das Rhodium ist dagegen in der Farbe mehr dem Wismuth ähnlich und hat ein specif. Gewicht = 11,0.

Verbindungen des Iridium-sesquichlorids.

Claus[2]) hat seine Untersuchungen über die Metalle fortgesetzt, welche in den Platinerzen vorkommen. Da es nach früheren Versuchen bekannt war, dass schweflige Säure das Platinchlorid zu Chlorür und das Iridiumchlorid zu Sesquichlorür reducirt, so hat nun Claus unsere Kentnisse in dieser Beziehung erweitert durch Untersuchung der Producte, welche bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf einige Doppelsalze der hierhergehörigen Metalle entstehen.

Leitet man schweflige Säure so lange in ein mit Wasser angerührtes Kalium-Iridiumchloridsalz, bis sich alles mit olivengrüner Farbe aufgelöst hat, so reducirt sich das Chlorid zu Sesquichlorür. Enthielt das Kalium-Iridiumchloridsalz Einmengungen von Platin, Palladium, Osmium, Rhodium und Ruthenium, so bleiben diese Metalle ungelöst zurück, so dass Claus

1) Revue scientifique. XXVII, 223.
2) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 337.

diese Behandlung mit schwefliger Säure als die einzig sichere Methode betrachtet, ein reines Iridiumpräparat darzustellen. Setzt man dann zu der sauren olivengrünen Lösung eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali, so entsteht alsbald, in Folge der Schwerlöslichkeit des neu gebildeten Salzes in der mit anderen Salzen gesättigten Auflösung ein krystallinischer Niederschlag von olivengrüner Farbe, welcher aus kleinen diamantglänzenden Prismen besteht, die Kalium-Iridiumsesquichlorür sind, zusammengesetzt nach der Formel $3K€l + Ir€l^3 + 6\dot{H}$. Dieses Salz verwittert leicht, wobei die Krystalle an der Oberfläche hellgrün werden. Es ist unlöslich in Spiritus, aber leicht löslich in Wasser mit olivengrüner Farbe. Die Lösung in Wasser kann bis zur Trockne verdunstet werden, ohne dass sich das Salz zersetzt, was nicht der Fall ist mit dem Chloridsalz, welches dabei eine tief grüne Farbe annimmt. Durch Alkalien wird es schwierig zersetzt; wird aber eine solche Lösung verdunstet, so scheidet sich nur, unter Absorption von Sauerstoff, Iridiumoxydhydrat ab. Durch Königswasser wird es leicht in Chloridsalz verwandelt. Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu der Lösung desselben, so schlägt sich ein Doppelsalz nieder = $3Ag€l + Ir€l^3$. Dieses Silber-Iridiumsesquichlorürsalz wird auch niedergeschlagen (wahrscheinlich unter Entwickelung von Sauerstoff), wenn man salpetersaures Silberoxyd zu einer Lösung von Kalium-Iridiumchlorid setzt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaustischem Ammoniak; behandelt man es aber einige Tage lang mit starkem Ammoniak, so löst sich ein Theil auf, während das Ungelöste in ein glänzendes krystallinisches Pulver von hellgrüner, sich etwas ins Grüne ziehender Farbe verwandelt. Unter

einem Mikroscope sieht man, dass die Krystalle von diamantglänzenden Rhomboedern ausgemacht werden.

Rothes Salz. Löst man 1 Theil Kalium-Iridiumsesquichlorür in 12 Theilen Wasser auf, setzt dann eine Lösung von ½ Theil kohlensaurem Kali hinzu, welche vorher mit schwefliger Säure gesättigt worden ist, und erhitzt man alles zusammen in einer Porcellanschale so lange, bis die olivengrüne Farbe in eine rothe übergegangen ist, so erhält man, wenn die Masse einige Tage ruhig stehen gelassen wird, ein Salz, welches auskrystallisirt. Hat sich dabei ein weisser pulverförmiger Körper gebildet, so wird dieser durch Abschlämmen entfernt. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser sieht man, dass das Salz krystallisirt ist und kleine fleischrothe, sechsseitige Prismen bildet. Es hat einen süsslichen Geschmack, und wird durch warmes Wasser zersetzt, weshalb es nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Auch wird es langsam im Glühen zersetzt, einen Rückstand hinterlassend, welcher, ausser von Iridium, von gleichen Atomgewichten schwefelsauren Kali's und Chlorkaliums ausgemacht wird. Von Kali-haltigem Wasser wird es leichter aufgelöst als von reinem, und beim Erwärmen wird die im Anfange hellgelbe Lösung dunkelgrün, aber sie wird wieder gelb und setzt einen weissen flockigen Körper ab, wenn man sie mit Salpetersäure versetzt. Wird das Salz lange Zeit mit Kali gekocht, so scheidet sich blaues Iridiumoxydhydrat ab. Durch Königswasser wird es langsam in Iridiumchloridsalz verwandelt. Beim Erwärmen bis zu + 180° verliert das Salz sein Wasser. Claus hat bei der Analyse dieses Salzes gefunden, dass die Bestandtheile desselben in einem solchen relativen Verhältnisse darin enthalten sind, um durch

die Formel $4\dot{K}\ddot{S} + Ir\,Cl^5 + 12\dot{H}$ repräsentirt werden zu können. Aber da er nicht glaubt, dass diese Formel eine Erklärung für die Bildung des gleich folgenden Salzes gestattete, wobei, wie er sich vorstellt, nur die eine Hälfte von dem schwefligsaurem Kali in Chlorkalium verwandelt werde, wenn man dieses Salz mit Salzsäure behandelt, so nimmt er die wahre Zusammensetzung des Salzes zu $(2\dot{K}\ddot{S} + 2K\,Cl) + (2\dot{I}r + \left\{\begin{matrix}2\ddot{S}\\ Cl\end{matrix}\right) + 12\dot{H}$ an, worin also Iridiumoxydul mit einer Art Dithionsäure verbunden ist, worin 1 Atom Sauerstoff gegen 1 Doppelatom Chlor ausgewechselt worden ist. Inzwischen sind meiner Ansicht nach keine Beweise angeführt worden, nach denen darin kein Sesquichlorür enthalten sein würde, und da das Verhalten dieses Salzes gegen Salzsäure als die Folge einer ganz neuen Metamorphose angesehen werden kann, so kann ich nur der zuerst angeführten Formel $= 4\dot{K}\ddot{S} + Ir\,Cl^5 + 12\dot{H}$, oder auch der Formel $= 6\dot{K}\ddot{S} = + 6K\,Cl + Ir\,Cl^5 + = 2\ddot{I}r\,\ddot{S}^3 + 36\dot{H}$ den Vorzug geben, welche letztere zugleich die Bildung des jetzt folgenden Salzes erklärt.

Ein zweites rothes Salz, welches eine intensivere Farbe als das vorhergehende hat, schiesst in Diamantglänzenden Prismen an, wenn man das vorhergehende Salz in Salzsäure auflöst und die Lösung etwas verdunstet, wobei man eine gelbe Lösung erhält und schweflige Säure während des Verdunstens entwickelt wird. Das neue Salz hat einen süssen, zusammenziehenden Geschmack, löst sich mit gelber Farbe in Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol. Befeuchtet man die Krystalle mit Wasser, so vereinigen sie sich damit, indem sie undurchsichtig und gelb

werden, und zugleich auch ihren Glanz verlieren. Beim Erhitzen geht schweflige Säure weg, mit Zurücklassung von Iridium und Chlorkalium. Bei + 180^{0} verliert das Salz sein Wasser, durch Alkalien wird es schwierig zersetzt, und durch Königswasser verwandelt es sich nach längerer Einwirkung in Iridiumchloridsalz. Claus repräsentirt die Zusammensetzung desselben durch die Formel = $4K\,Cl + 2\dot{Ir} + \left.\begin{matrix}2\ddot{S}\\ Cl\end{matrix}\right\} + 4\dot{H}$, welche ich in $12K\,Cl + Ir\,Cl^{3} + 2\dddot{Ir}\,\ddot{S}^{3} + 12\dot{H}$ verwandeln will.

Eine bernsteingelbe, terpenthinähnliche Verbindung ist schwierig darzustellen. Sie wird jedoch erhalten, wenn man die Mutterlauge, woraus das zuerst angeführte rothe Salz auskrystallisirt ist, bis zu einem kleineren Volum verdunstet, wobei sich gewöhnlich noch ein wenig von dem rothen Salz und auch ein wenig von einem weissen Salze absetzt, wovon die Flüssigkeit klar abgegossen und dann weiter verdunstet wird. Verdünnt man sie dann mit vielem Wasser, so scheidet sich ein weisser flockiger Niederschlag ab, welcher, wenn man ihn in der Flüssigkeit erwärmt, sich darin auf dem Boden der Verdunstungsschale als eine klebrige Masse ansammelt. Um diese von dem zugleich mitgefällten weissen Salze zu befreien, so muss man die Flüssigkeit so lange aufkochen, bis sich alles wieder aufgelöst hat und die Lösung noch heiss filtriren. Einige Tage nachher hat sich dann die Verbindung in Gestalt einer durchsichtigen, schön bernsteingelben, terpenthinähnlichen Masse wieder abgeschieden. Beim Trocknen wird sie zu einer amorphen, spröden, durchsichtigen Substanz, die beim Zerreiben ein olivengrünes Pulver gibt. Durch Wasser wird sie zersetzt, indem sich ein Theil davon

auflöst und ein anderer Theil in das gleich hierauf folgende Salz verwandelt. Claus gibt dafür die Formel $4\dot{K}\ddot{S} + 2\dot{I}r + \begin{cases} 2\ddot{S} \\ Cl \end{cases}$, welche nach anderen Ansichten gedeutet in $12\dot{K}\ddot{S} + Jr\,Cl^3 + \ddot{J}r\,\ddot{S}^3$ umgesetzt werden muss.

Ein weisses Iridiumsalz, zusammengesetzt aus zweifach schwefligsaurem Iridiumoxydul und schwefligsaurem Kali (Claus) bildet sich gleichzeitig mit dem vorhergehenden bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Kalium-Iridiumsesquichlorür. Es wird erhalten, wiewohl in geringer Menge, wenn man die Mutterlauge, aus welcher das rothe Salz angeschossen ist, mit vielem schwefligsaurem Kali vermischt und verdunstet, wobei es sich pulverförmig absetzt. Es wird dann so lange ausgewaschen, bis sich der Niederschlag durch Chlorbarium in dem Waschwasser vollkommen in Salzsäure wieder auflöst. Die neue Verbindung ist dann ein weisses krystallinisches Pulver, welches geschmacklos und in Wasser fast unlöslich ist. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure aufgelöst, wobei es in das nachher folgende Salz übergeht. In Kalilauge löst es sich leichter auf als in reinem Wasser, und die Lösung zersetzt sich durch längeres Kochen, wobei blaues Iridiumoxydhydrat niederfällt. Claus gibt für dieses Salz die Formel $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{I}r\,\ddot{S}^2 + 5\dot{H}$, deren Sonderbarkeit er selbst einräumt, da sich das Iridiumoxydul darin zu einem saureren Salz verbunden befindet, als das Kali. Ungeachtet danach die empirische Formel sehr richtig sein kann, so kann man doch a priori einsehen, dass die rationelle in Zukunft ein anderes Ansehen erhalten wird. Inzwischen will ich

darüber keine Vermuthungen aufstellen, sondern nur im Vorbeigehen die Frage hinwerfen: ist hier nicht ein bisher noch unbekannter Oxydationsgrad des Schwefels vorhanden, z. B. S^4O^7, wodurch das Glied $\dot{Ir}\ddot{S}^2$ ein basisches Salz $=$ $\ddot{Ir}S^4O^7$ würde? Dieselbe Frage gilt auch für mehrere von den folgenden Salzen.

Zweifach-schwefligsaures Iridiumoxydul mit Chlorkalium $= 3KCl + \dot{Ir}\ddot{S}^2$, wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz in Salzsäure auflöst, wobei eine hellgelbe Lösung erhalten wird, aus welcher das neue Salz beim Verdunsten in blassgelben Prismen anschiesst. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und hat einen stechenden, etwas süssen und zusammenziehenden Geschmack.

Osmium. Bei dieser Gelegenheit hat Claus auch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kalium-Osmiumchlorid untersucht. In der Kälte übt die schweflige Säure keinen Einfluss auf dieses Salz aus, und werden die Lösungen derselben zusammen erhitzt, so scheidet sich zwar ein wenig schwarzes Osmiumoxyd ab, aber aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten nichts anderes, als unverändertes Kalium-Osmiumchlorid. Wird dagegen eine Lösung von diesem Salze mit schwefligsaurem Kali behandelt, so färbt sie sich zuerst dunkel, darauf hellroth, und zuletzt wird sie farblos, wobei dann bald ein weisser, pulverförmiger Niederschlag entsteht, welcher von der neu gebildeten Verbindung ausgemacht wird. Dieses Salz bildet ein leichtes, talkerdeähnliches, weisses, aber etwas sich ins Rosenrothe ziehendes Pulver, welches aus kleinen, schuppenähnlichen Krystallen zu bestehen scheint. Es ist höchst schwerlöslich in Wasser und hat keinen bemerkbaren Geschmack. Es wird schon bei $+ 180^{\circ}$

zersetzt und nimmt dabei eine schmutzig violette Farbe an. Die Zusammensetzung kann, ähnlich wie die des entsprechenden Iridiumsalzes, mit der Formel $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{O}s\,\ddot{S}^2 + 5\dot{H}$ repräsentirt werden. Wird dieses Salz mit Salzsäure behandelt, so bekommt man ein braunrothes, krystallinisches Salz, welches sehr leicht löslich ist und einen scharfen Geschmack besitzt. Die Zusammensetzung desselben kann durch die Formel $3K\,Cl + \dot{O}s\,\ddot{S}^2$ ausgedrückt werden.

Ruthenium. In der Kälte wirkt schweflige Säure wenig auf eine Lösung von Kalium-Rutheniumsesquichlorür. Wird eine Lösung davon mit schwefligsaurem Kali erhitzt, so wird sie nicht farblos, sondern sie nimmt eine mehr rothe Farbe an, und aus der Flüssigkeit scheidet sich ein wenig von einem pulverförmigen, isabellgelben Niederschlag ab. Durch Verdunsten bis zur Trockne, Wiederauflösen in Wasser und durch neues Verdunsten wird noch mehr davon erhalten, während die Flüssigkeit stets stark orangefarben bleibt. Wiederholt man das Verdunsten und Wiederauflösen mehrere Male, so erhält man zuletzt einen fast weissen Niederschlag, von dem Claus glaubt, dass er dieselbe Zusammensetzung habe, wie die der anderen Platinmetalle, aber er hat ihn nicht untersucht. Die isabellgelbe Verbindung ist von ihm analysirt worden, und er hat gefunden, dass die Zusammensetzung mit der Formel $\dot{K}\ddot{S} + \dot{R}u\,\ddot{S}$ repräsentirt werden kann.

Platin. Durch eine anhaltende Behandlung von Platinchlorid mit schwefliger Säure und durch nachheriges Sättigen der Lösung mit Kali hat Claus einige neue Verbindungen dargestellt, aber diese doch nicht genauer untersucht. Wird dagegen Kalium-Platinchlorid

mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali in der Wärme behandelt, so löst sich das erstere Salz in der Flüssigkeit ohne Farbe auf, und beim Verdunsten der Lösung scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welcher die neue Verbindung ausmacht. Das auf diese Weise gebildete Salz ist sehr ähnlich dem Osmiumsalz, schwerlöslich und geschmacklos. Es enthält jedoch nur halb so viel Wasser, welcher Umstand hier wichtig ist für die Weise, nach welcher die rationelle Zusammensetzung dieser Salze zu betrachten ist, indem er ausweist, dass die Elemente in den vorgeschlagenen Formeln wenigstens verdoppelt werden müssen. Gegen Salzsäure verhält es sich ebenfalls abweichend von dem Osmiumsalz, weil die schweflige Säure dadurch vollständig ausgetrieben und dabei Kaliumplatinchlorür gebildet wird. (Enthält jedoch das Salz Platinoxydul, so kann dabei nur Chlorür gebildet werden). Claus repräsentirt die Zusammensetzung desselben mit der Formel $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{Pt}\ddot{S}^2 + 2\frac{1}{2}\dot{H}$.

Als Hittorf[1]) einen galvanischen Strom durch schmelzenden Kalisalpeter leitete, machte er die Beobachtung, dass, wenn der negative Pol von Platin ausgemacht wurde, in dem geschmolzenen Salpeter fortwährend eine tief blaue Flüssigkeit niederfloss, welche aber sogleich darauf in gelbes und grünes Oxyd überging, die dann beide in dem flüssigen Salpeter suspendirt blieben. Beim Erkalten und wenn das Salz Feuchtigkeit anzieht, verwandelt sich das grüne Oxyd in gelbes. Etwas Analoges bemerkte er, wenn Gold unter denselben Umständen als negativer Pol angewandt wurde. Aus diesen Umständen

1) Poggend. Ann. LXXII, 481.

schliesst er auf die Bildung von neuen Oxyden des Platins und Goldes.

Pettenkofer[1]) hat gezeigt, dass Platin in ganz altem Silber vorkommt, und er hat es dadurch wahrscheinlich gemacht, dass dieses Metall allgemeiner verbreitet ist. Er zieht es aus dem Rückstande, welcher beim Lösen von Münz-Silber zurückbleibt, durch Legiren desselben mit Silber und Lösen in Salpetersäure, worin sich das Platin auch mit auflöst. Nachdem dann das Silber durch Salzsäure aus der Lösung niedergeschlagen worden ist, wird die filtrirte Flüssigkeit concentrirt und mit Salmiak vermischt, wodurch sich nun Platinsalmiak abscheidet. Da hier jedoch der Einwurf gemacht werden kann, dass der grössere Theil des im Welthandel vorkommenden Silbers aus amerikanischen Bergwerken herrührt, wo es zugleich mit Platin vorkommt, so ist die Frage noch nicht als entschieden anzusehen. Inzwischen hat der Herzog Max von Leuchtenberg[2]) durch eine Mittheilung, nach welcher das Platin auch in einem grossen Theil des sibirischen Kupfers gefunden worden ist, der Vermuthung Pettenkofer's eine Unterstützung verschafft. Der Herzog fand nämlich das Platin zusammen mit Silber, Gold, Selen und Zinn auf der Anode oder dem elektronegativen Pole angesammelt, als er bei der von ihm errichteten grossen galvanoplastischen Fabrik in Petersburg einen Kupfervitriol zersetzte, welcher aus sibirischem Kupfer bereitet worden war, dessen Erz jedoch auch Platin führend sein kann.

Auflösung des Platinerzes.

Hess[3]) hat bemerkt, dass die Kosten bei der

1) Buchn. Repert. XLVII, 72

2) Journ. für pract. Chem. XLI, 222.

3) Daselbst, XL, 498.

Bearbeitung des Platinerzes hauptsächlich dadurch veranlasst werden, dass das Erz so schwierig durch Königswasser angegriffen wird, und er hat daher vorgeschlagen, dasselbe vor der Bearbeitung mit Zink zusammen zu schmelzen. Dadurch bekommt man eine homogene spröde Masse, welche pulverisirt und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, worin sich das Zink und der grösste Theil des Eisens auflöst. Der Rückstand welcher nun fein zertheilt ist, wird mit Salpetersäure behandelt, welche Eisen, Blei und etwas Palladium auflöst, und darauf mit Königswasser, worin sich das zurückgebliebene Platin nun sehr leicht auflöst. Setzt man dabei viele Salzsäure hinzu, so löst sich auch bedeutend Osmium-Iridium auf, weshalb dieses vermieden werden muss.

Palladium. Fischer[1]) hat einige qualitative Untersuchungen über das Verhalten des Palladiums zu einigen Säuren und das der Lösungen zu Alkalien angestellt. In Folge der Eigenschaft des Palladiums, sich in Salpetersäure ohne Gasentwickelung und unter Bildung von salpetriger Säure aufzulösen, wobei die Lösung bald gesättigt wird, nimmt Fischer an, dass sich zuerst salpetrigsaures Palladiumoxydul bilde, und dass dieses dann durch die freie Salpetersäure zersetzt werde. Um das salpetersaure Salz darzustellen, so muss deshalb die Lösung in einem offenen Gefässe ausgeführt werden, damit die salpetrige Säure leichter davon wegdunsten kann. Durch Verdunsten der Lösung über kaustischem Kalk wird das salpetersaure Salz erhalten, dessen Lösung in Wasser ein basisches Salz absetzt, nicht bloss beim Verdünnen mit Wasser, wie Kane angegeben hat, sondern auch wenn man sie

---

1) Poggend. Ann. LXXI, 431.

längere Zeit ruhig stehen lässt, nach welcher die Flüssigkeit nur noch eine Spur von Palladium enthält. Wird die Lösung in Salpetersäure in der Wärme verdunstet, selbst bei nur + 25° — + 30°, so bleibt viel basiches Salz ungelöst, wenn man den Rückstand mit Wasser übergiesst, und die Quantität des Ungelösten ist dabei um so grösser, je höher die Temperatur bei der Verdunstung war. Die Bildung dieses basischen Salzes wird beschleunigt, wenn man die Lösung des salpetersauren Salzes in Wasser mit Kochsalz, Salpeter und selbst mit Salpetersäure versetzt. Von Schwefelsäure wird das cohaerente und geschmiedete Palladium wenig angegriffen, während dagegen das poröse und pulverförmige in der Wärme sehr leicht und unter Entwickelung von schwefliger Säure davon aufgelöst wird, wobei sich ein Theil von dem gebildeten Salze als ein braunes Pulver absetzt. Die überschüssige Schwefelsäure kann in der Wärme nicht davon abgeraucht werden, ohne dass sich das Salz dabei zersetzt. Von Salzsäure wird das geschmiedete Palladium unbedeutend aufgelöst, das pulverförmige dagegen leichter, wiewohl auch langsam und mit Unterstützung von Wärme. Leitet man Chlorgas in die Lösung, so geschieht die Auflösung des Metalls rascher. Durch Verdunsten wird das Salz in prismatischen Krystallen von rothbrauner Farbe erhalten. Es wird leicht basisch. Ist es vorher wasserfrei, so bildet sich leicht Subchlorür. Das wasserfreie Salz wird nicht, wie das salpetersaure Salz, in der Luft feucht. Hat man die Lösung des Palladiums durch einen Zusatz von Salpetersäure erleichtert, so ist es nachher fast unmöglich, das Salz von Salpetersäure zu befreien, selbst durch einen Zusatz von vieler Salzsäure. Andere Säuren lösen Palladium nicht auf.

Kali und Natron schlagen ein basisches Salz nieder, wenn man sie zu einer Lösung von salpetersaurem Palladiumoxydul setzt, und der Niederschlag löst sich nicht in überschüssigem Alkali. Wird der Niederschlag mit mehr Kali gekocht, so wird die Säure ausgezogen mit Zurücklassung von Oxydulhydrat. Geschieht die Fällung aus einer Lösung von Palladiumchlorür, so wird ebenfalls ein basisches Salz niedergeschlagen, aber dieser Niederschlag löst sich in überschüssigem Alkali vollkommen und mit hellbrauner Farbe auf.

Kohlensaure Alkalien bewirken in der Kälte keine Fällung, aber im Sieden wird alles Palladiumoxydul als basisches kohlensaures Salz mit brauner Farbe niedergeschlagen.

Kaustisches und kohlensaures Ammoniak verhalten sich ähnlich aber ganz verschieden von den fixen Alkalien. Aus der Lösung des salpetersauren Palladiumoxyduls wird ebenfalls das braune basische Salz niedergeschlagen, welches in überschüssigem Ammoniak löslich ist, aber es bleibt doch viel Palladium in der Lösung zurück, welche nun farblos ist. In dem schwefelsauren Salze bewirkt Ammoniak einen Niederschlag, welcher aber in dem überschüssigen Alkali auflöslich ist. In einer Lösung von Palladiumchlorür wird durch Ammoniak ein brauner Niederschlag gebildet, welcher in einem Ueberschusse des Alkali's auflöslich ist. Werden die ammoniakalischen Lösungen der Palladiumsalze verdunstet, so erhält man weisse, prismatisch krystallisirte Ammoniak-Verbindungen, welche von 1 Atom Salz mit 2 Atomen Ammoniak ausgemacht werden. Die gelben Verbindungen, welche hierbei erhalten werden, bestehen aus 1 Atom Salz und 1 Atom Ammoniak. Fischer hat

auf ein rothes Palladiumchlorür-Ammoniaksalz aufmerksam gemacht, welches dieselbe Zusammensetzung hat wie das gelbe, und welches erhalten wird, wenn man die Ammoniaklösung längere Zeit kocht. Das gelbe Salz kann durch Kochen mit Ammoniak in das rothe verwandelt werden, und das rothe umgekehrt in das gelbe durch Behandeln mit Salzsäure. Fischer hat auch gelbe prismatische Doppelsalze von salpetrigsaurem Palladiumoxydul mit salpetrigsaurem Kali und Natron hervorgebracht, indem er eine reine Chlorürlösung so lange mit salpetrigsaurem Kali oder Natron vermischte, bis die braune Farbe in Gelb übergegangen war, und die Flüssigkeit dann verdunstete.

Die Angaben, nach welchen phosphorsaure und weinsaure Salze Niederschläge in Palladiumoxydulsalz-Lösungen hervorbringen sollten, konnte Fischer nicht bestätigt finden, gleichwie auch nicht die Fällbarkeit derselben durch Gerbsäure und Ameisensäure. Nur oxalsaures Kali bewirkt einen Niederschlag von braungelben, haarförmigen Fäden, welche ein Doppelsalz von oxalsaurem Palladiumoxydul und oxalsaurem Kali sind.

Fischer gibt an, dass eine Lösung von Zinnchlorür ein empfindliches Reagens auf Palladium ist, und dass dadurch ein brauner Niederschlag bewirkt wird, welcher noch in einer Lösung entsteht, welche nur $\frac{1}{100000}$ von dem Metall enthält. Diese Reaction ist also eben so gut, wie die braune Färbung, welche Palladiumsalze beim Behandeln mit Jodkalium erhalten.

Brewster machte 1829 die interessante Entdeckung, dass das Farbenspiel, welches die Perlmutter in Folge ihrer zartgefurchten Oberfläche darbietet, auf andere Körper, wie Blei, Zinn, schwarzes Lack u. s. w. übertragen werden kann, wenn man die Perl- Irisiren des Silbers.

mutter darin abdrückt. Das so hervorgebrachte Farbenspiel verschwindet jedoch bald wieder, wenn sich die Oberfläche oxydirt. Brockelsby[1]) hat nun eine Methode angegeben, um dasselbe etwas dauerhafter zu machen. Er drückt die auf der Innenseite gut polirte Muschel in leicht flüssigem Metall ab, welches so lange geschmolzen worden, dass man keine Luftblasen mehr darin bemerkt, und welches dann von der Oxydhaut aufs Sorgfältigste befreit worden ist. Nach dem Erkalten nimmt er die Muschel weg, setzt das Metall so schnell, dass es in der Luft nicht anlaufen kann, in Berührung mit dem negativen Pol einer kleinen galvanischen Batterie, und bringt es in eine Lösung von Cyansilber, worin es sich dann in kurzer Zeit mit einer dünnen Silberschicht überzieht. Nimmt man nun das Silberhäutchen ab, so zeigt dies sehr genau das Farbenspiel der Perlmutter.

Verhalten der Quecksilberlösungen gegen Zink.

H. Rose[2]) gibt an, dass Quecksilber aus einer Lösung von salpetersaurem und schwefelsaurem Quecksilberoxyd vollständig durch Zink niedergeschlagen wird, wenn man vorher Salpetersäure oder Schwefelsäure zusetzt, um die Fällung von basischen Salzen zu verhindern, und dass es dabei in grauen Kügelchen abgeschieden wird, ohne sich mit dem Zink zu vereinigen. Eben so verhält sich Zink zu einer Lösung von Quecksilberchlorid; hat man aber vorher Salzsäure zugesetzt, so wird der eingesteckte Zinkstreifen blank und es entwickelt sich kein Wasserstoffgas. In diesem Falle schlägt sich das Quecksilber nicht vollständig nieder, auch nicht in Gestalt von kleinen grauen Kugeln, sondern es amalgamirt

---

1) Poggend. Ann. LXX, 204.
2) Poggend. Ann. LXX, 311.

sich mit dem Zink. Das Phänomen stellt sich ganz eigenthümlich dar, wenn man in Salzsäure, worin sich Zink mit starker Gasentwickelung auflöst, eine Lösung von Quecksilberchlorid giesst, indem durch diese die Gasentwickelung sofort aufgehoben wird. Eisen fällt Quecksilber aus, und zwar vollständig aus den Oxyd-Lösungen in Schwefelsäure und in Salpetersäure, so wie auch aus der Lösung von Quecksilberchlorid, und in dem letzten Falle verhindert ein Zusatz von Salzsäure die Entwickelung von Wasserstoffgas nicht, was darin seinen Grund hat, dass sich das Eisen nicht amalgamirt. Zink schlägt zwar das Quecksilber aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul nieder, aber dagegen nicht aus Quecksilberchlorür oder basischem schwefelsauren Quecksilberoxydul, wenn man sie mit Wasser anrührt und dann Stücke von Zink hineinbringt.

Gewinnung des Kupfers im Grossen.

Bei der Darstellung von Kupfer im Grossen scheinen Rivot und Philipps[1]) an der von Napier zuerst angewandten Methode bedeutende Verbesserungen dadurch gemacht zu haben, dass sie metallisches Eisen und beim Ausschmelzen eine niedrigere Temperatur anwenden, wodurch sie die grösste Quantität Kupfer gewinnen, ohne vorher einen Kupferstein zu bereiten. Dadurch wird auch das schon beim ersten Schmelzen ausgebrachte Kupfer mit nicht mehr Eisen verunreinigt erhalten, als dass dieses kaum nur $\frac{1}{2}$ Procent beträgt. Die bei dem Processe sich bildende Schlacke soll jedoch noch ungefähr 0,6 Proc. Kupfer enthalten, was also verloren geht.

Nickelhaltige Kupferproducte.

Wille[2]) hat mehrere der nickelhaltigen Producte,

1) Comptes rend. XXV, 739.
2) Journ. für pract. Chemie, XLII, 189.

welche in hessischen Kupferhütten erhalten werden, chemischen Analysen unterworfen. Da aber dieser Gegenstand der eigentlichen Hüttenkunde angehört, so glaube ich, hier nur darauf hinweisen zu müssen. Alle Analysen stellten einen bedeutenden Gehalt an Nickel in dem sogenannten Krätzkupfer heraus.

Eisenoxydoxydul.

Die von Döbereiner zuerst gemachte Beobachtung, dass der natürliche Spateisenstein beim Erhitzen ein Gemenge von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas entwickelt, mit Zurücklassung eines Eisenoxyd-haltigen Eisenoxyduls, ist von Glasson [1]) genauer untersucht worden. Derselbe hat gezeigt, dass das relative Verhältniss zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd stets veränderlich ist, vom Anfang des Erhitzens an bis zur Vollendung und dass sich die Quantität von Kohlenoxyd dabei fortwährend vermehrt. Wurde der Versuch in einem, den Zutritt der Luft abschliessenden Gefässe angestellt, so blieb zuletzt ein Eisenoxydul zurück, welches nach der Formel $\ddot{\overline{\mathrm{Fe}}} + 4\dot{\mathrm{Fe}}$ zusammengesetzt war. Dieselbe Verbindung hat bekanntlich Berthier schon früher als im Hammerschlag vorhanden angenommen.

Kohlehaltiges Eisen.

Karsten [2]) hat den Kohlegehalt in dem weissen und in dem von abgeschiedenen Graphit vollkommen freien, spiegelglänzenden Gusseisen von der Saynerhütte bei Bendorf am Rhein nach verschiedenen Methoden bestimmt, und er hat dabei folgende Procente von der Kohle erhalten:

Durch Verbrennung mit Kupferoxyd	4,2835
— — — $\dot{\mathrm{K}}\overset{\cdots}{\mathrm{Cl}}$ oder $\dot{\mathrm{Pb}}\overset{\cdots}{\mathrm{Cr}}$	5,7046
— — — — —	5,6987

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 89.

2) Journ. für pract. Chem. XL, 229.

Durch	Zersetzung mit Kupferchlorid	5,5523
—	— — — —	5,6978
—	Zersetzung mit sublimirtem Eisenchlorid	5,4232
—	— mit auf nassem Wege bereitetem Eisenchlorid	5,2867
—	— mit Chlorsilber	5,6056
—	— — — —	5,7234.

Zugleich gibt Karsten an, dass ein Stabeisen 0,5 — 0;65 Procent Kohle enthalten kann, ehe es so hart wird, dass es an einem Feuersteine Funken gibt, und dass also dieser Gehalt an Kohle die Grenze zu bezeichnen scheint, über welchem hinaus es in Stahl übergeht. Ist aber das Eisen mit Silicium, Schwefel, Phosphor oder anderen Körpern verunreinigt, so kann es um so weniger Kohle aufnehmen, je grösser diese Verunreinigung, ehe es am Stein Funken gibt.

Wenn der Gehalt an Kohle bis zu 1,4 — 1,5 Procent steigt, so scheint ein Stahl gebildet zu werden, welcher nach dem Härten mit der grössten Härte auch die grösste Festigkeit in sich vereinigt. Wird der Gehalt an Kohle grösser, so vergrössert sich zwar die Härte des Stahls, aber dagegen vermindert sich die Schweissbarkeit und Festigkeit desselben, und bei 1,9 Proc. Kohle kann es unter einem Hammer kaum mehr geschmiedet werden, und bei 2 Procent zerfällt es völlig in der Hitze unter dem Hammer. Bei diesem Gehalt an Kohle steht es an der Grenze von Gusseisen, wiewohl es in der Kälte noch ein wenig geschmiedet werden kann, und es scheidet keine Kohle als Graphit ab, wenn man es bis zum Glühen erhitzt und dann sehr langsam erkalten lässt. Wird die Quantität von Kohle noch mehr vergrössert, so geht es in Gusseisen über, und es wird immer wei-

sesser, bis zuletzt der Kohle-Gehalt auf 5,93 Proc. gestiegen ist.

Arsenik, Phosphor u. s. w. in Eisen.

Nachdem Walchner's Entdeckung des Arseniks in vielen jüngeren Eisenerzen in den letzteren Jahren viele Aufmerksamkeit erregt hat, gibt jetzt Schafhäutl[1]) an, dass er schon vor mehreren Jahren einen Aufsatz publicirt habe, welcher das Vorkommen von nicht bloss des Arseniks in vielen Eisensorten[2]) sondern häufig auch von Phosphor, Zinn und Antimon darlege. Da der Phosphor beim Auflösen des Eisens in Salzsäure grösstentheils als Phosphorwasserstoffgas weggeht, so hat Schafhäutl eine einfache Methode angegeben, um diesen Phosphor ziemlich genau quantitativ zu bestimmen. Die Methode besteht darin, dass man das mit Phosphorwasserstoffgas gemengte Wasserstoffgas, welches sich bei dem Lösen des Eisens in Salzsäure entwickelt, anzündet und die sich bildende Phosphorsäure mit dem Wasser condensirt. Die Vorrichtung dazu ist ganz einfach, indem man das zum Ableiten des Gases angebrachte Rohr in eine feine Spitze ausgezogen und diese in dünne Winckel von 30° aufwärts gebogen hat. Ueber der Spitze wird ein an beiden Enden offenes, 12 Zoll langes und ½ Zoll weites Glasrohr befestigt und unter dieses ein kleines Gefäss gestellt, um das Phosphorsäure-haltige Wasser aufzusammeln, welches sich an den Wänden im Innern des Rohrs condensirt und allmälig in das untergestellte Gefäss hinabtropft.

Uran. Atomgewicht desselben.

Peligot[3]) hat von Neuem die Bestimmung des

1) Journ. für pract. Chem. XL, 304.

2) Dass Arsenik in den meisten schwedischen Eisensorten vorkommt, ist schon länger als 20 Jahre allgemein bekannt gewesen.

3) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 329.

Atomgewicht von Uran vorgenommen, worüber wir in einer gewissen Unsicherheit geblieben waren, ungeachtet der bereits schon versuchten Bestimmungen von ihm selbst, von Ebelmen, Rammelsberg und Wertheim. Peligot hat nun, wie es scheinen will, diese Zahl nach ausgeführten Analysen des oxalsauren und essigsauren Uranoxyds mit aller möglichen Genauigkeit angegeben. Er zeigt dabei, dass oxalsaures Uranoxyd, so wie es durch Fällen und Auswaschen erhalten wird, nicht hinreichend rein ist, um für diesen Zweck sogleich angewandt werden zu können, sondern dass dieses durch Fällung erhaltene Salz mehrere Male nach einander in heissem Wasser aufgelöst und beim Erkalten auskrystallisiren gelassen werden muss, wenn es zu einer constanten Zahl führen soll. Ausgehend von der Annahme, dass die Zusammensetzung des oxalsauren Uranoxyds $= \ddot{\bar{U}}\,\ddot{\bar{C}} + 3\dot{\bar{H}}$ ist, hat er nun eine abgewogene Quantität von diesem Salz in einer Atmosphäre von Sauerstoff geglüht, die dabei sich bildende Kohlensäure aufgesammelt, und das Gewicht des nach dem Glühen zurückgebliebenen Uranoxyduls bestimmt. Nach den relativen Quantitäten dieser beiden Producte kann dann das Atomgewicht des Urans berechnet werden. Bei 5 auf diese Weise ausgeführten Versuchen hat er folgende Resultate erhalten:

Kohlensäure in Grammen.	Uranoxydul.	Atomgewicht des Urans.
1,369	4,412	752
2,209	7,084	749
1,019	3,279	751
1,069	3,447	753
1,052	3,389	751
1,456	4,649	745,

wovon das Mittel 750 ist, oder, wenn man den letzten am meisten abweichenden Versuch ausschliesst, = 751.

Durch die Analyse des essigsauren Uranoxyds hat er, als Mittel von 7 verschiedenen Versuchen, den Gehalt an Uranoxyd darin = 67,65 Proc. gefunden, wobei jedoch die einzelnen Versuche um 0,19 von dem Mittel abweichen. Der Oxydgehalt wurde hiernach der erhaltenen und gewogenen Quantität von Oxydoxydul berechnet. Nach einem Mittel von 4 Analysen betrug der Gehalt an Kohlenstoff = 11,22 und der des Wassers = 21,09 Proc. Legt man der Berechnung den gefundenen Oxydgehalt zu Grunde, so wird das Atomgewicht des Urans = 750, und geht man bei der Berechnung von dem gefundenen grössten Kohlenstoffgehalt = 11,30 Proc. aus, so erhält man das Atomgewicht zu nur 747. Die nach der Formel $\ddot{\text{U}} C^4 H^3 O^3 + 2\dot{H}$ berechnete procentische Zusammensetzung dieses Salzes ist dann:

Kohlenstoff	300,0	11,26
Wasserstoff	62,5	21,09
Sauerstoff	500,0	
Uranoxyd	1800,0	67,65.

Salze. Constitution derselben.

Gerhardt [1]) hat einige Resultate vorgelegt, um damit seine Ansichten über die Constitution der Salze zu rechtfertigen. Er betrachtet die jetzt geltende Definition von basischen Salzen nicht mehr als befriedigend, nachdem eine Menge von mehrbasischen Säuren bekannt geworden sei. Er läugnet die Existenz von einigen angegebenen basischen salpetersauren Bleioxyd-Verbindungen, so wie auch die von einigen aufgestellten basischen schwefelsauren Kupferoxydver-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 57.

bindungen, indem er der Ansicht ist, dass sich die Annahme von mehreren desselben auf Analysen von Gemengen gründe. Bei der Bereitung von Salzen durch doppelte Zersetzung macht er im Uebrigen aufmerksam auf den Einfluss der Massen, indem er z. B. anführt, dass Kali, wenn man es tropfenweise zu einer im Ueberschuss vorhandenen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd setzt, ein basisches schwefelsaures Salz daraus niederschlägt, dass aber Kupferoxydhydrat abgeschieden werde, wenn Kali im Ueberschuss vorhanden ist; dass ferner eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, wenn man sie in eine überschüssige Lösung von phosphorsaurem Natron tropft, das bekannte basische phosphorsaure Bleioxyd = $\dot{P}b^5\ddot{\ddot{P}}$ niederschlägt, während, wenn umgekehrt das salpetersaure Bleioxyd überschüssig ist, ein anderes Salz ausgefällt wird, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{P}b^2\ddot{\ddot{N}}\dot{H} + \dot{P}b^2\ddot{\ddot{P}}\dot{H}$. Gerhardt nimmt an, dass das Blei nur ein halb so grosses, und der Stickstoff und Phosphor doppelt so grosse Atomgewichte hätten, wie Berzelius angibt und er repräsentirt daher dieses Salz mit der Formel $\left\{\begin{matrix} N & \frac{1}{2} \\ P & \frac{1}{2} \end{matrix}\right. O^4 \; (Pb^2 H)$, welche Formel uns zugleich einen Begriff von seinen Ansichten gibt. Dieses so gebildete neue Salz krystallisirt aus seiner Lösung in Salpetersäure in sechsseitigen Prismen unverändert aus, und es verliert nicht sein Wasser bei + 100°. Kaltes Wasser verändert nicht dieses Salz, aber durch siedendes Wasser wird es in dreibasisches phosphorsaures Bleioxyd verwandelt, welches ungelöst bleibt, und in neutrales salpetersaures Bleioxyd, welches sich auflöst.

Ausser der Masse, übt auch die Temperatur einen wesentlichen Einfluss aus. In der Kälte kann man

die Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali vermischen, ohne dass sich ein eigenthümliches Verhalten derselben zeigt, aber im Sieden schlägt sich ein grünes Pulver daraus nieder, welches nach Gerhardt's Benennung von vierbasischem schwefelsaurem Kupferoxyd ausgemacht wird. Derselbe Niederschlag wird auch erhalten, wenn man Kali zu einer überschüssigen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd setzt. Ein entsprechendes vierbasisches chromsaures Kupferoxydsalz (Gerhardt) wird schon in der Kälte niedergeschlagen, wenn man neutrale Lösungen von chromsaurem Kali und schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd vermischt. Das basische schwefelsaure Kupferoxydsalz, welches sowohl Kali als auch Wasser enthält, repräsentirt Gerhardt nach seinen Ansichten und nach seiner Bezeichnungsweise mit der Formel $S O^6 (Cu^2 K_{\frac{1}{2}} H_{\frac{3}{2}}$, und er bemerkt darüber, dass es sich unter einem Mikroscop als vierseitige Tafeln darstelle von einer so hellgrünen Farbe, dass sie fast ungefärbt erschienen. Da ferner dieses Salz beim Erhitzen sein Wasser und ein wenig Säure verliert, und es dabei eine schöne grüne Farbe annimmt, so schlägt Gerhardt vor, dasselbe in diesem Zustande anstatt des Scheele'schen Grüns als Farbe anzuwenden.

Auf die Gegenwart von Wasser in Salzen legt Gerhardt einen sonderbaren Werth. Da das vierfach-saure oxalsaure Kali im krystallisirten Zustande mit der Formel $\dot{K}\ddot{C} + 3\dot{H}\ddot{C} + 4\dot{H}$ repräsentirt werden kann, woraus die 4 Atome Wasser bei $+ 128^0$ ohne Zerstörung des Salzes ausgetrieben werden können, die anderen Wasseratome aber wesentlich der Constitution des Salzes angehören und die Stelle einer Basis vertreten, so glaubt er, dass das

vorhandene Wasser in den basischen Bleisalzen den Platz einer Säure vertreten könne, wonach das zweifach-basische salpetersaure Bleioxyd die Formel $\dot{\mathrm{Pb}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{N}}}$ + $\dot{\mathrm{Pb}}\,\dot{\mathrm{H}}$ und das vierfach-basische Salz die Formel $\dot{\mathrm{Pb}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{N}}}$ + $3\dot{\mathrm{Pb}}\,\dot{\mathrm{H}}$ bekommen würde.

Indem Gerhardt die Existenz von folgenden basischen Salzen: $\dot{\mathrm{Pb}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{N}}}$ + $3\dot{\mathrm{Pb}}\,\dot{\mathrm{H}}^3$, $\dot{\mathrm{Cu}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{N}}}$ + $3\dot{\mathrm{Cu}}\,\dot{\mathrm{H}}$ und $\dot{\mathrm{Zn}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{N}}}$ + $3\dot{\mathrm{Zn}}\,\dot{\mathrm{H}}$ ankündigt, und es wahrscheinlich findet, dass entsprechende Salze auch von Kobaltoxyd und Nickeloxyd existiren, so bemerkt er, dass schon Schindler und Grouvelle die Existenz eines solchen Zinksalzes angegeben hätten, ohne jedoch etwas Anderes als Gemenge analysirt zu haben, und dass der Niederschlag, welchen Ammoniak in einer Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd hervorbringt, nach der Formel $\dot{\mathrm{Zn}}^4\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{N}}}$ + NH^3 + $\dot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt sei.

Gerhardt betrachtet daher die sogenannten basischen Salze ebenfalls als neutrale, wiewohl nach einem eigenthümlichen Typus, gerade so, wie er es mit den ^{a} und ^{b} phosphorsauren Salzen machte, und da er gefunden hat, dass das bei + 100° getrocknete ^{c}phosphorsaure Natron noch 5,2 Proc. oder 1 Atom Wasser zurückhält, so glaubt er, dasselbe nach seinen Ansichten und nach seiner Bezeichnungsweise richtig mit der Formel $\mathrm{PO}^{\frac{8}{2}}\,(\mathrm{Na}^3\,\mathrm{H})$ bezeichnen zu müssen.

Da ferner Gerhardt gefunden hat, dass der Alaun bei + 120° auch nur $\frac{2}{8}$ von seinem Wasser abgibt, und dabei übergeht in $\dot{\mathrm{K}}\,\dddot{\mathrm{S}}$ + $\ddot{\mathrm{Al}}\,\dddot{\mathrm{S}}^3$ + $4\dot{\mathrm{H}}$ (Gerhardt's Formel ist $\mathrm{SO}^5\,(\mathrm{K}\tfrac{1}{2}\,\mathrm{Al}\tfrac{3}{2}\,\mathrm{H}^2)$, sich aber dann leicht in Wasser wieder auflöst, so glaubt er, dass der Alaun ebenfalls Constitutionswasser enthalte. Er-

hitzt man den Alaun auf + 200°, oder erwärmt man pulverisirten Alaun mit concentrirter Schwefelsäure, so verliert er alles Wasser und wird dadurch unlöslich, wiewohl er allmälig wieder Wasser aufnimmt und in den löslichen Zustand übergeht.

Hierauf legt Gerhardt einige Formeln vor, um seine Ansichten über die Zusammensetzungsweise vieler der Körperklasse von Salzen angehörigen Verbindungen zu versinnlichen, die ich aber hier nicht anführe. Wer über alle Irrwege in der Wissenschaft Kenntniss zu nehmen wünscht, möge sich selbst Aufklärung in der Original-Abhandlung verschaffen.

Nomenclatur der knallsauren Salze.

Fritzsche [1]) hat seine Ansichten über die Constitution und Nomenclatur der knallsauren Salze vorgelegt. Sie bestehen hauptsächlich in einer Vertheidigung der Ansichten Berzelius' über die Natur dieser Salze gegen die Einwendungen, welche Liebig wider sie gerichtet hat. Die Abhandlung berichtet sehr klar über das gegenwärtige Vermögen der Wissenschaft, um diese Verbindungen aufzuklären. Aber wenn Fritzsche zugleich eine eigenthümliche neue Nomenclatur für die Säuren vorschlägt, welche ein Stickstoffmetall gepaart mit einer Säure von einem Kohlenstickstoff enthalten, so halte ich dieses noch für zu frühzeitig, wenigstens bis wir von diesen Kohlenstickstoffsäuren erst mehrere kennen gelernt haben, als dies bis jetzt der Fall ist. Die Endigung *an* mag für einfache Stickstoffverbindungen wohl als richtig anerkannt werden, aber diese Benennung in der Art auszudehnen, dass man Monan (= C N), Dian (= C^2 N), Trian (= C^3 N) u. s. w., Monodian (= C N^2), Didian

1) Bullet. phys. mathem. de l'Acad. des Sciences de St. Petersb. 19 Nov. 1847.

(= $C^2\bar{N}^2$), Tridian (= $C^3\bar{N}^2$) u. s. w., Monotrian (= $C\bar{N}^3$), Ditrian (= $C^2\bar{N}^3$, Tritrian ($C^3\bar{N}^3$) u. s. w., Monotetran (= $C\bar{N}^4$). Ditetran (= $C^2\bar{N}^4$), Tritetran (= $C^3\bar{N}^4$) für die zusammengesetzten anwendet, dürfte mit Grund als eine, ausserhalb der bis jetzt gewonnenen Erfahrung aufgestellte Ansicht angesehen werden können, um so viel mehr, da wir, so weit die Erfahrung über die grosse Anzahl der bekannten Oxyde von Kohlenwasserstoffen uns nun erst einzusehen Anleitung gibt, nicht einmal Recht haben würden, eine analoge Benennungsweise in ihrer völligen Ausdehnung auf die letzteren anzuwenden, weil diese wahrscheinlich häufig nichts anderes sind als Paarungen zwischen sehr einfachen Verbindungen. Inzwischen schlägt Fritzsche vor, den Namen Silberknallsäure (= $Ag\bar{N} + C^4\bar{N}O^3$) in Argentantetransäure, und Quecksilberknallsäure in Mercurantetransäure zu verändern.

Die Existenz von Wasser in mehreren Verbindungen ist von verschiedenen Chemikern auf ungleiche Weise erklärt worden. In Bezug hierauf, so wie auf den Umstand, dass es wohl wasserfreie Säuren gibt, welche durch saure Eigenschaften characterisirt werden, ungeachtet sie kein Hydratwasser enthalten, und in Betracht, dass wir mehrere Salze kennen, welche ihr Wasser auf eine solche Weise binden und enthalten, dass sie es nicht ohne ihre Zerstörung verlieren können, hat es Fremy[1]) der Mühe werth gehalten, das Verhalten der Hydrate einer besonderen Untersuchung zu unterwerfen. Dabei hat er hauptsächlich die Hydrate der Metalloxyde geprüft und gefunden, dass sich Kupferoxydhydrat, welches nach Hydrate.

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 169.

ihm $= \dot{C}u + 2\dot{H}$ ist, in der Kälte in überschüssigem Kali oder Natron mit blauer Farbe vollkommen auflöst, dass aber diese Verbindung so geringen Bestand hat, dass sie sich zersetzt, selbst wenn die Lösung unter einer Luftpumpe verdunstet wird, wobei sich dann wasserfreies Kupferoxyd abscheidet, welches nachher nicht wieder von Alkalien aufgelöst wird.

Die Hydrate von Zinnoxydul, Antimonoxyd und Chromoxyd, deren Zusammensetzung nach Fremy durch die Formeln $\dot{Sn}\,\dot{H}$, $\dddot{Sb}\,\dot{H}$ und $\dddot{\overline{Cr}}\,\dot{H}^{10}$ ausgedrückt wird, lösen sich in Alkalien auf, aber sie verlieren diese Eigenschaft, wenn sie ihr Hydratwasser verlieren, und sie gehen in diesen Lösungen eben so leicht, wie das Kupferoxydhydrat, in wasserfreie Oxyde über. Zinnsäure und Antimonsäure bieten dagegen Beispiele von Hydraten dar, welche, in ihren Verbindungen mit Basen, Salze hervorbringen, ohne dass sie das Wasser verlieren. Fremy glaubt, dass ᵃZinnsäure und ᵇZinnsäure durch ungleiche Atomgewichte characterisirt werden, und er fügt hinzu, dass die letztere, zufolge neuerer Untersuchungen, drei verschiedene Verbindungen mit Wasser, Hydrate, eingehen könne, wovon das erste Hydrat, welches durch Fällung eines ᵇzinnsauren Salzes mit einer anderen Säure erhalten wird, in Salpetersäure unauflöslich ist, aber von Ammoniak aufgelöst wird; das zweite Hydrat, welches sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn bildet und welches durch die Formel $5\ddot{Sn} + 10\dot{H}$ repräsentirt wird, sich weder in Salpetersäure noch in Ammoniak auflöst, und das dritte Hydrat, welches aus dem ersten durch Trocknen bei $+ 130^{0}$ entsteht, nach der Formel $5\ddot{Sn} + 4\dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Fremy gibt an, dass die ᵇzinnsauren Salze, ge-

bildet selbst bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses an Alkali, zufolge vieler Analysen eine Zusammensetzung haben, welche durch die allgemeine Formel $5\ddot{S}n + \dot{M} + 4\dot{H}$ ausgedrückt werden kann, während die Formel für die [a]zinnsauren Salze $= \ddot{S}n + \dot{M}$ ist, dass folglich die [b]Zinnsäure ein 5 Mal so grosses Atomgewicht hat, wie die [a]Zinnsäure. Die [a]zinnsauren Salze können von ihrem Wasser befreit werden, ohne dass sie sich dabei zersetzen, was nicht der Fall ist mit den [b]zinnsauren Salzen; denn erhitzt man [b]zinnsaures Kali, bis alles Wasser ausgetrieben worden ist, so trennt sich dabei die Säure von der Base, und man kann nachher vollkommen Zinn-freies Kali mit Wasser ausziehen, während die [b]Zinnsäure zurückbleibt. Das [b]zinnsaure Natron verliert nicht bloss sein Wasser, wenn man es auf $+ 100^{0}$ erhitzt, sondern auch wenn man die Lösung des in kalten Wasser leicht löslichen Salzes aufkocht, wobei es selbst in dem Wasser zersetzt wird unter Abscheidung von [b]Zinnsäure.

Was das Antimonsäurehydrat anbetrifft, so hat Fremy dasselbe stets nach der Formel $\dddot{\dot{S}}b + 4\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden, und er hat gezeigt, dass es keine isomerische Modificationen hat. Antimonsaures Kali, hervorgebracht durch Schmelzen von Antimon mit Salpeter, ist ein wasserfreies Salz $= \dot{K}\dddot{\dot{S}}b$. Es ist vollkommen unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber durch längeres Kochen damit auf. Mit Wasser vereinigt es sich in zwei Verhältnissen, wovon die Verbindung mit 7 Atomen Wasser krystallisirbar ist, und in Lösungen von Natronsalzen einen krystallinischen und in Wasser fast unlöslichen Niederschlag bildet. Lässt man die Lösung des krystallisirten an-

timonsauren Kali's einige Minuten lang kochen, so nimmt das Salz mehr Wasser auf und verwandelt sich in eine gummiähnliche Masse, welche nicht mehr Natronsalze fällt, und wird dieses gummiähnliche Kalisalz erhitzt, so geht es zuletzt in die unlösliche Modification über. Fremy gibt an, dass jedes antimonsaure Salz mit Wasser zwei Hydratreihen bilden kann, welche gemeinschaftliche generische Charactere haben. Also existirt ein Ammoniumoxydsalz $= \dot{N}H^4 \ddot{S}b + 6\dot{H}$, welches krystallinisch ist und Natronsalze fällt, während ein anderes, welches 1 Atom Wasser weniger enthält, in Wasser völlig unauflöslich ist. Ausserdem sind häufig geringe Einflüsse, z. B. eine schwache Temperatur-Erhöhung oder die Einwirkung des Lichts, hinreichend, um aus diesem krystallisirten Salze 1 Atom Wasser abzuscheiden, und es dadurch in pulverförmiges und unlösliches Salz zu verwandeln.

Werden Chlormetalle von Wasser unverändert aufgelöst?

Zufolge einiger Versuche mit gewissen Sauerstoffsalzen von Quecksilber, Silber, Palladium und Platin im Vergleich mit den Chlorverbindungen dieser Metalle glaubt H. Rose [1]) den Schluss ziehen zu können, dass sich wenigstens ein Theil der Chlormetalle als solche in Wasser auflöst, dass sie also nicht als chlorwasserstoffsaure Metalloxyde von dem Wasser aufgenommen werden. Z. B. zersetzt Wasser sowohl schwefelsaures als auch salpetersaures Quecksilberoxyd, indem es basische Salze daraus abscheidet, was nicht der Fall ist mit Quecksilberchlorid. Die Bicarbonate von Kali und Natron fällen die Sauerstoffsalze des Quecksilbers mit brauner Farbe, aber sie fällen nicht eine Lösung von Quecksilberchlorid. Eisenvitriol reducirt das Quecksilber metallisch aus den Sauer-

1) Journ. für pract. Chem. XXXVIII, 498.

stoffsalzen desselben, aber nicht aus dem Chlorid. Oxalsäure, saures oxalsaures Kali und phosphorsaures Natron zersetzen nicht Quecksilberchlorid, aber wohl eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Quecksilberchlorür wird nicht durch Eisenvitriol zersetzt, was dagegen stattfindet mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches letztere jedoch nicht durch Eisenchlorür mit Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt wird. Quecksilberchlorür wird nicht durch kohlensauren Baryt oder kohlensauren Kalk auf nassem Wege zersetzt, selbst wenn man es damit erwärmt, so wie auch nicht durch die Carbonate von Kali oder Natron, während alle diese Reagentien sehr leicht salpetersaures Quecksilberoxydul zersetzen. Aus Chlorsilber wird nicht durch Eisenvitriol metallisches Silber niedergeschlagen, was aber aus salpetersaurem Silberoxyd geschieht. Das Chlorsilber wird durch kohlensaure Alkalien nicht in der Kälte und nur wenig in der Wärme zersetzt, während das salpetersaure Silberoxyd bekanntlich dadurch eine Zersetzung erfährt. Eisenvitriol übt nicht die geringste Einwirkung auf Palladiumchlorür aus, aber er bewirkt in salpetersaurem Palladiumoxydul nach einer gewissen Zeit eine Fällung. Kohlensaurer Baryt fällt nicht das erstere Salz, aber wohl das letztere. Kohlensaurer Baryt fällt nicht Platinchlorid, aber dagegen schwefelsaures und salpetersaures Platinoxyd, wenn man diese Salze damit kocht.

Herzog[1]) hat gefunden, dass durch Einwirkung von metallischem Quecksilber auf die Lösungen von mehreren Metallchloriden diese in Chlorüre verwandelt werden unter Bildung von Quecksilberchlorür,

---

1) Archiv der Pharm. XLIX, 133.

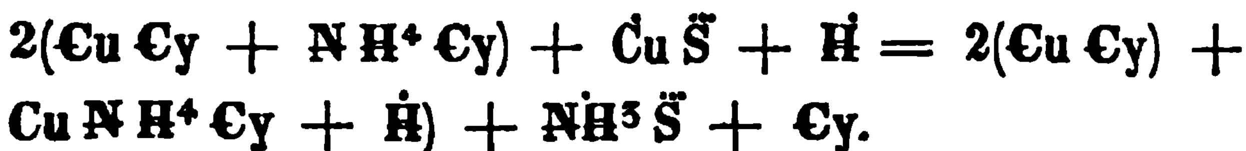
und er glaubt darin eine weitere Bestätigung für Rose's Schluss erkannt zu haben. Herzog gibt ferner an, dass Nickelchlorür bei derselben Behandlung die Bildung von Quecksilberchlorür veranlassen soll, und er glaubt, dass dadurch die Existenz einer niedrigeren Chlorverbindung und folglich auch eine niedrigere Oxydationsstufe des Nickels, als $\dot{N}i$, angedeutet werde.

Doppelcyanüre. Monthiers [1]) hat einige früher nicht bemerkte Verhältnisse bei gewissen Doppelcyanüren beobachtet. So fand er, dass das Kupfereisencyanür, $2Cu\,Cy + Fe\,Cy$, 9 Atome Wasser enthält. Wird ein ammoniakalisches Kupferoxydsalz mit Kaliumeisencyanür gefällt, so erhält man einen krystallinischen und mehr hellgelben als braunen Niederschlag, welcher zwar schon früher von Bunsen untersucht worden war, worin aber Monthier den Wassergehalt doppelt so gross gefunden hat, wie dieser Chemiker, oder $= 2Cu\,Cy + Fe\,Cy + 2NH^3 + \dot{H}$. Leitet man trocknes Ammoniakgas über diese letzte Verbindung oder feuchtes Ammoniakgas über Kupfereisencyanür, so wird das Gas mit Entwickelung von Wärme absorbirt, und man erhält eine grüne Verbindung, welche in der Luft leicht einen Theil von dem Ammoniak wieder verliert und dabei hellgelb wird. Diese grüne Verbindung ist $= 2Cu\,Cy + Fe\,Cy + 4NH^3 + \dot{H}$. Setzt man Ammoniak zu Kaliumeisencyanid, so bildet sich Kaliumeisencyanür unter Entwickelung von Stickgas. Fällt man ein Kupferoxydsalz mit Ammonium-Kupfercyanür, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher allmälig in Grün übergeht, wobei sich Cyan entwickelt. Der Niederschlag ist $2Cu\,Cy + Cu\,NH^4\,Cy$

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 259.

$+ \dot{H}$, und der Process wird durch folgendes Schema erklärt:



$2(\text{Cu Cy} + \text{N H}^4 \text{Cy}) + \text{Cu} \ddot{S} + \dot{H} = 2(\text{Cu Cy}) + \text{Cu N H}^4 \text{Cy} + \dot{H}) + \dot{N}H^3 \ddot{S} + \text{Cy}.$

Muspratt[1]) hat einige Untersuchungen über die schwefligsauren Salze angestellt. Schwefligsaure Salze.

Was den Wassergehalt der neutralen und sauren Natronsalze anbetrifft, so beharrt er bei seinen früheren[2]) Angaben wider Rammelsberg[3]), was auch der Fall ist in Rücksicht auf das schwefligsaure Kupferoxydul.

Schwefligsaures Ammoniumoxyd konnte aus seiner Lösung in Wasser nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Das von ihm früher mittelst Alkohol und Aether dargestellte Salz bestand aus $(\dot{N}H^4 \ddot{S} + \dot{H}) + (\dot{N}H^4 \ddot{S}^2)$. Als Muspratt so lange schwefligsaures Gas in eine starke Ammoniaklösung leitete, bis er an der Flüssigkeit keinen Geruch nach Ammoniak und schwefliger Säure mehr bemerken konnte, und dann absoluten Alkohol zusetzte, so krystallisirte ein Salz aus, welches sich bei einer Analyse auf den Schwefelgehalt als ein basisches herausstellte und von $2\dot{N}H^4 \ddot{S} + NH^3 + 3\dot{H}$ ausgemacht wurde.

Schwefligsaures Eisenoxydul schiesst in farblosen Krystallen an, welche sich schwierig in Wasser auflösen, und welche in feuchter Luft bald in Oxydsalz übergehen. Das Salz ist $\dot{F}e \ddot{S} + 3\dot{H}$, wie Fordos und Gelis schon früher gefunden hatten.

---

1) Philosophic. Magaz. XXX, 414.
2) Berzelius Jahresb. 1846, S 205.
3) Daselbst, 1848, S. 139.

Eisenoxydhydrat löst sich in schwefliger Säure mit blutrother Farbe auf, und lässt man diese Lösung einige Tage in Berührung mit der Luft stehen, so setzt sich ein rothbrauner Niederschlag ab, welcher nach Köne aus $\dddot{\overline{Fe}}\ddot{S} + 7\dot{\overline{H}}$ besteht. Setzt man zu der blutrothen Lösung tropfenweise Kali, so entsteht, ungeachtet die Lösung sauer reagirt, ein gelber krystallinischer Niederschlag, zusammengesetzt nach der Formel $\dddot{\overline{Fe}}\ddot{S} + 2\dot{K}\ddot{S} + 5\dot{\overline{H}}$. Das schwefligsaure Eisenoxyd bildet auch mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd ein Salz, welches jedoch nicht genauer untersucht worden ist, als dass es 33,68 Procent Eisenoxyd enthält.

Werden gesättigte Lösungen von schwefligsaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Natron mit einander vermischt und dann absoluter Alkohol zugesetzt, so scheidet sich eine dunkelrothe Flüssigkeit aus, welche gesammelt und für sich im luftleeren Raume verdunstet, schöne gelbe Krystalle von einem Salz gibt, welches nach der Formel $\dot{\overline{Cu}}\ddot{S} + 5\dot{Na}\ddot{S} + 38\dot{\overline{H}}$ zusammengesetzt ist.

Wasserhaltige pentathionige Säure mit Basen.

Ludwig [1]) hat einige von den Verhältnissen beschrieben, welche bei der Einwirkung gewisser Salzbasen auf die wasserhaltige pentathionige Säure stattfinden. Diese pentathionige Säure wird auf die Weise bereitet, dass man Schwefelwasserstoffgas so lange in ein schweflige Säure enthaltendes Wasser einleitet, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach der letzteren riecht, sondern der Geruch nach Schwefelwasserstoff vorherrscht. Wird die Hälfte der auf diese Weise bereitetem Flüssigkeit mit *kohlensaurem Kali* gesättigt,

---

1) Archiv der Pharm. LI, 259.

die andere Hälfte dann hinzugefügt und der dabei abgeschiedene Schwefel abfiltrirt, so erhält man eine Lösung, welche aufgekocht werden kann, ohne dass sie dadurch ihre Eigenschaft verliert, in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul einen citronengelben Niederschlag hervorzubringen. Beim Verdunsten derselben in der Wärme geht Schwefelwasserstoff weg, und aus der klaren concentrirten Flüssigkeit setzen sich, wenn man sie ruhig stehen lässt, farblose, durchsichtige, rhombische Prismen mit vier Zuspitzungsflächen von einem Salz ab, welches in allen seinen Reactions-Verhältnissen vollkommen dem pentathionigsaurem Kali ähnlich ist, sich aber davon durch die Eigenschaft unterscheidet, dass es aus seiner Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt wird, während das reine pentathionigsaure Kali in starkem Spiritus auflöslich ist. Bei der Analyse fand es Ludwig so zusammengesetzt, dass es mit der Formel $\dot{K}^2 S^9 O^{10} + \dot{H}$ oder mit $\dot{K}^2 S^9 O^{11}$ repräsentirt werden kann.

	Gefunden.	Berechnet nach $\dot{K}^2 S^9 O^{10} + \dot{H}$:	$\dot{K}^2 S^9 O^{11}$:
K	24,068	23,887	23,955
S	44,542	44,131	44,263
O	29,764	29,241	31,782 (O + $\dot{H}$)
$\dot{H}$	1,626	2,741	
	100.	100.	100.

Entsprechend im ersteren Falle einem Doppelsalze von $\dot{K} S^5 O^5 + \dot{K} S^4 O^5 + \dot{H}$, und in dem letzteren von $\dot{K} S^4 O^5 + \dot{K} S^5 O^6$, wobei er jedoch der ersteren Formel den Vorzug gibt, und er nennt daher auch dieses Salz tetrapentathionigsaures Kali.

Bereitet man sich eine Lösung von saurem pen-

tathionigsaurem *Baryt* auf dieselbe Weise wie bei dem Kalisalze angeführt worden ist, so entwickelt sich beim Verdunsten in einer Retorte anfangs ein wenig Schwefelwasserstoff, während eine unbedeutende Quantität von schwefelsaurem Baryt und von Schwefel abgeschieden wird. Nach fortgesetztem Verdunsten schiesst dann daraus ein weisses, concentrisch-strahliges, prismatisches Barytsalz an, welches selbst nach dem Umkrystallisiren sauer reagirt, in Wasser sich leicht auflöst, und welches aus dieser Lösung nicht niedergeschlagen wird, wenn man sie mit dem doppeltem Volum Alkohol vermischt. In den übrigen Reactions-Verhältnissen ist es dem Kalisalze ähnlich. Durch Kochen mit Barytwasser und mit kaustischem Ammoniak wird dithionigsaure Baryterde abgeschieden. Die Zusammensetzung des Salzes ist $= \dot{B}a^2 S^9 O^{10} + 6\dot{H}$.

	Gefunden		Berechnet
$\dot{B}a$	35,425		35,473
S	34,085		33,518
$O + \dot{H}$	30,490	Sauerstoff 18,513 Wasser 12,496	= 31,009.

Wird die Mutterlauge davon weiter verdunstet, nachdem das vorhergehende Salz völlig auskrystallisirt ist, so schiesst zuletzt ein anderes Salz daraus an, welches Ludwig analysirt und dadurch als tetrathionsauren Baryt $= \dot{B}a S^4 O^5 + 2\dot{H}$ erkannt hat.

Versucht man auf dieselbe Weise pentathionigsaures *Bleioxyd* zu bereiten, so erhält man unter Abscheidung von etwas Schwefel eine klare Flüssigkeit, welche eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ebenfalls mit citronengelber Farbe niederschlägt. Die Flüssigkeit scheidet jedoch Schwefel ab, wenn man versucht, sie mit mehr pentathioniger Säure

zu vermischen. Sie kann dann durch Einkochen sehr weit concentrirt werden, aber bei einem gewissen Punkte wird sie zersetzt in Schwefelwasserstoffgas, fünffach Schwefelwasserstoff und in schwefelsaures Bleioxyd. Vermischt man eine frisch bereitete Lösung von pentathionigsaurer Baryterde mit essigsaurem Bleioxyd, so erhält man nur einen unbedeutenden Niederschlag, aber beim Zusetzen von Ammoniak schlägt sich ein weisser Körper nieder, welcher von $\dot{Pb}\ddot{S} + 2\dot{H}$ ausgemacht wird.

Ludwig hat auch den citronengelben Niederschlag untersucht, welchen das oben angeführte Kalisalz in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hervorbringt, und er hat gefunden, dass derselbe ein schwefelbasisches schwefelsaures Quecksilberoxyd ist $= \dot{Hg}\dddot{S} + 5Hg\,S + 3\dot{H}$.

Maddrell[1]) hat die ᵃphosphorsauren (metaphosphorsauren) Doppelsalze von Natron mit Nickeloxyd und von Natron mit Kobaltoxyd dargestellt und analysirt. Sie werden erhalten, wenn man eine Natronhaltige Phosphorsäure mit dem Metalloxyd behandelt, die Flüssigkeit verdunstet und den Rückstand bis zu $+ 315^0$ erhitzt. Nach dem Erkalten zieht Wasser überschüssige Phosphorsäure aus, während das Doppelsalz ungelöst zurückbleibt. Die Salze sind nach den Formeln $\dot{Na}\,{}^a\ddot{\ddot{P}} + 6\dot{Ni}\,{}^a\ddot{\ddot{P}}$ und $\dot{Na}\,{}^a\ddot{\ddot{P}} + 6\dot{Co}\,{}^a\ddot{\ddot{P}}$ zusammengesetzt. Ausserdem hat er gefunden, dass die ᵃphosphorsauren Salze von Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd wasserfrei und nach der allgemeinen Formel $\ddot{R}\,{}^a\ddot{\ddot{P}}^3$ zusammengesetzt sind. Sie werden sämmtlich auf die Weise bereitet, dass man ein lös- ᵃPhosphorsaure Salze.

1) Philosoph. Magaz. XXX, 322.

liches Salz von den Basen mit Phosphorsäure vermischt, damit bis zur Trockne verdunstet und das trockne durch Phosphorsäure saure Salz eine Zeitlang in einer Temperatur von + 315° erhält. Auf dieselbe Weise können auch $\dot{K}\,{}^{a}\ddot{\bar{P}}$ und $\dot{N}a\,{}^{a}\ddot{\bar{P}}$ bereitet werden.

^{b}Phosphorsaure Salze.

Persoz [1]) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass die meisten Salzlösungen, welche durch ein pyrophosphorsaures Alkali gefällt werden, einen Niederschlag mit diesem bilden, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittel wieder auflöst, dass aber dieses nicht stattfindet, wenn ein ^{c}phosphorsaures Alkali angewandt wird. Dadurch wurde er veranlasst, den Process dabei genauer zu studiren, und er hat ihn darin bestehend gefunden, dass die ^{b}phosphorsauren Alkalien mit den meisten, für sich unlöslichen ^{b}phosphorsauren Salzen lösliche Doppelsalze bilden. Diese Doppelsalze werden dargestellt entweder durch Auflösen eines für sich unlöslichen, frisch bereiteten und wohl ausgewaschen ^{b}phosphorsauren Salz in einem ^{b}phosphorsaurem Alkali und freiwillige Verdunstung der erhaltenen Lösung, oder dadurch, dass man in einer Flasche eine verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes oder des Chlorürs von der Base, deren Verbindung dargestellt werden soll, mit einem ^{b}phosphorsauren Alkali fällt und, nachdem alles ausgefällt worden ist, von dem alkalischen Salze allmälig und unter Umschütteln noch so viel zusetzt, dass sich der Niederschlag völlig wieder aufgelöst hat. Hat man auf diese Weise die Natronverbindung hervorgebracht, so schiesst beim Verdunsten zuerst das im Ueberschuss zugesetzte ^{b}phosphorsaure Natron

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 315.

daraus an, darauf Chlornatrium oder schwefelsaures Natron und zuletzt das Doppelsalz. Hat man dagegen auf diese Weise das Kalidoppelsalz gebildet, so krystallisirt beim Verdunsten zuerst schwefelsaures Kali oder Chlorkalium, darauf das [b]phosphorsaure Doppelsalz und zuletzt der Ueberschuss von dem angewandten [b]phosphorsauren Kali aus.

[b]*Phosphorsaures Talkerde-Natron* hat wenig Bestand, indem die klare Lösung desselben bald anfängt sich zu trüben, worauf sich die [b]phosphorsaure Talkerde allein niederschlägt.

[b]*Phosphorsaures Uranoxyd-Natron* ist rein gelb und so leicht löslich, dass es bis zur Syrup-Consistenz verdunstet werden kann, ohne zu krystallisiren. Dieses Salz wird weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium zersetzt.

[b]*Phosphorsaures Chromoxyd-Natron* kann nur in Auflösung erhalten werden. Es hat eine grüne Farbe, wie eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxyd, und wird nicht durch Schwefelammonium gefällt.

[b]*Phosphorsaures Thonerde-Natron* ist farblos und leicht auflöslich. Die Lösung kann verdunstet werden bis zu einem gewissen Grade, aber bei weiterer Verdunstung trübt sie sich, indem [b]phosphorsaure Thonerde daraus abgeschieden wird.

[b]*Phosphorsaures Eisenoxyd-Natron* ist ebenfalls farblos und leicht auflöslich. Die Lösung desselben kann allerdings verdunstet werden, ohne dass sich mehr als eine nur höchst unbedeutende Quantität davon zersetzt, aber sie bleibt immer farblos. Durch Schwefelwasserstoff nimmt die Lösung eine braune Farbe an, aber es scheidet sich dabei kein Schwefel ab. Durch Schwefelammonium färbt sich die Lösung grün und nach einer gewissen Zeit bildet sich ein

geringer Niederschlag, wobei die Flüssigkeit fortwährend grün bleibt. Die Zusammensetzung dieses Salzes, berechnet nach den Quantitäten von schwefelsaurem Eisenoxyd und von ᵇphosphorsaurem Natron, welche für die Bildung erforderlich waren, gibt Persoz zu $2\dot{Na}\,{}^{b}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \dddot{\bar{Fe}}{}^{2}\,{}^{b}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}{}^{5} + 2\dot{\bar{H}}$ an.

ᵇ*Phosphorsaures Eisenoxydul-Natron* hat nur Bestand im aufgelösten Zustande. In der Luft wird es zersetzt. Da es durch Schwefelammonium nicht gefällt wird, so glaubt Persoz, dadurch eine Methode gefunden zu haben, um Eisenoxydul von Eisenoxyd zu scheiden.

ᵇ*Phosphorsaures Kupferoxyd-Natron.* Von diesem Salz gibt es zwei verschiedene krystallisirte Verbindungen: $\dot{Na}{}^{2}\,{}^{b}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \dot{Cu}{}^{2}\,{}^{b}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 12\dot{\bar{H}}$ und $3\dot{Na}{}^{2}\,{}^{b}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \dot{Cu}{}^{2}\,{}^{b}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 24\dot{\bar{H}}$. Das erstere Salz wird beim Glühen zersetzt, und Wasser zieht dann ein Salz aus, welches relativ mehr ᵇphosphorsaures Natron enthält.

ᵇ*Phosphorsaures Kupferoxyd-Kali.* Von diesem Salz scheinen ebenfalls zwei Verbindungen zu existiren, von denen eine krystallinisch ist. Setzt man metallisches Zink oder Eisen in eine Lösung von diesem oder dem vorhergehenden Salze, so schlägt sich erst nach mehreren Tagen eine unbedeutende Quantität von metallischem Kupfer nieder. Persoz glaubt, dass diese Salze in der Kattundruckerei, worin häufig Kupfersalze erforderlich werden, nützliche Anwendung finden könnten.

ᵇ*Phosphorsaures Goldoxyd-Natron*, welches eine dem Eisenoxydsalz entsprechende Zusammensetzung hat, scheint von Persoz auch hervorgebracht worden zu sein. Es ist höchst leicht löslich, und seine

Lösung kann bis zur Syrup-Consistenz verdunstet werden, ohne dass das Salz daraus anschiesst.

Bereitung der chlorsauren Salze.

L. Tompson[1]) bereitet die chlorsauren Salze durch Zersetzung von chlorsaurem Kali mit saurem weinsaurem Ammoniumoxyd, indem nachher Alkohol zugesetzt wird, welcher dann chlorsaures Ammoniumoxyd auflöst und saures weinsaures Kali ungelöst zurücklässt. Durch Kochen des chlorsauren Ammoniumoxyds mit kohlensaurem Baryt, Strontian oder Kalk werden die chlorsauren Salze von diesen drei Basen erhalten, und durch genaue Zersetzung des chlorsauren Baryts mit anderen schwefelsauren Salzen können die chlorsauren Salze von den Basen, von welchen man sie sich zu bereiten wünscht, dargestellt werden.

Borsaure Salze.

Laurent[2]) welcher Gerhardt's Ansichten über theilbare Atome huldigt, hat von dieser Auffassungsweise ausgehend seine Ideen über die Zusammensetzung einer Menge von borsauren Salzen vorgelegt. Durch eine Menge von Analysen, deren Einzelheiten er jedoch nicht anführt, ist er, ausser zur Aufnahme von mehreren neuen Verbindungen, zu ganz anderen Resultaten gekommen, wie die Chemiker, welche schon früher darüber Versuche angestellt haben, insbesondere in Betreff des Wassergehalts dieser Salze. In dem jetzt publicirten Auszuge befindet sich die Angabe, dass borsaures Ammoniumoxyd sowohl Wasser als auch Ammoniak mit einer solchen Kraft zurückhalte, dass sie im Glühen nicht vollständig weggehen. Da auch das sechsfach-borsaure Kali einen Theil seines Wassers im Glühen zurückhalten soll, so gibt Laurent an, dass die Formel $\dot{K}\ddot{B}^{6} + 10\dot{H}$ da-

---

1) Philosoph. Magaz. XXXI, 510.

2) Comptes rend. XXIV, 94.

für sich bei seiner Analyse als unrichtig herausgestellt habe, und dass die wahre Formel (nach seinen Atomgewichten und nach seiner Bezeichnungsweise) $= B^4 O^7 K^{\frac{5}{6}} H^{\frac{7}{6}}$ sein müsse.

Es ist in der That ein schwierig ausführbarer Auftrag, wenn man über die Fortschritte in der Wissenschaft im Laufe eines Jahres berichten soll, und dabei auf solche Aufsätze, wie dieser von Laurent und der auf S. 96 von Gerhardt angeführte, stösst, indem man dabei sehr in Versuchung geräth, wider Willen und in scharfen Redensarten seine Missbilligung über die trübe Auffassung eines sonst so geschätzten Gelehrten auszusprechen. Es dürfte als eine psychologische Merkwürdigkeit angesehen werden können, wenn Personen, die nach vielen Richtungen in der Wissenschaft mit besonders glücklichen Fähigkeiten ausgerüstet sind, nicht lieber viele Punkte der Zukunft zu erklären übrig lassen, welche jetzt noch unerklärt da stehen, als dass sie schon Erklärungen geben, wo noch die Phänomene in ein solches Dunkel gehüllt sind, dass Andere selbst zweifeln, darin das geringste Licht erblicken zu können. Vieles von dem, was den Gesetzen für die Verbindungen der Elemente unter einander angehört, ist uns gewiss noch verborgen, und Vieles dürfte auch in dem Grundbegriff über die Materie selbst liegen, was in der Zukunft immer klarer zu erforschen und seinem inneren Wesen nach zu deuten ist, aber bis jetzt hat wohl noch niemals eine neue Erklärung einen wahren Werth gehabt, wenn sie keine Klarheit darbot, oder wenn sie nicht schon von den ersten Grundbegriffen an auf einer festeren Basis ruhte, als welche vorher ihre Grundlage ausmachte.

Silicate. Ein in demselben Geiste, wie der vorhergehende,

verfasste Aufsatz über die Silicate ist von Laurent[1]) publicirt worden. Indem er jedoch bei ihrer Untersuchung auf Phänomene stiess, welche nicht zu seinen Theorien passten, und indem er dadurch gezwungen wurde, die Existenz von vielen verschiedenen Kieselsäuren anzunehmen, die zwar seine verschiedenen Typen auszeichnen möchten, welche aber in ihrem isolirten Zustande doch nicht von ihm dargestellt werden konnten, so glaubt er, dass die Frage über die Constitution derselben nicht auf directem Wege entscheidend beantwortet werden könne, sondern er unternahm daher die Untersuchung der Salze von einer solchen Säure, welche mit der Kieselsäure in mehreren chemischen Characteren übereinstimmte, und er wählte dazu die

Wolframsäure[2]). Die Wolframsäure besitzt nach Laurent 5 verschiedene Typen: Wolframsaure Salze.

1. *Gewöhnliche Wolframsäure* (WO^3 Laurent), wie sie in den bis jetzt als neutral angesehenen Salzen enthalten ist, und welche gelb gefärbt erhalten wird, wenn man Wolfram mit Königswasser behandelt. In diesem Zustande dargestellt, ist sie $\dddot{W}\dot{H}$, und sie kann bei + 200° getrocknet werden, ohne dass sie sich verändert.

2. *Parawolframsäure* (W^4O^{12} Laurent), welche in den Salzen enthalten sein soll, die bis jetzt als zweifach-saure betrachtet worden sind. Ausser den Natronsalzen sollen ihre übrigen Verbindungen in Wasser höchst schwer löslich sein. Ihre Salze verlieren das Krystallwasser bei + 200°, aber sie sind in Wasser wieder löslich und sie krystallisiren daraus

1) Compt. rend. XXIII, 1050.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 54.

mit ihrer primitiven Form. Nach dem Glühen sind sie in Wasser unauflöslich.

3. *Metawolframsäure* ($W^3 O^9$ Laurent). Das Ammoniumoxydsalz derselben wird erhalten, wenn man parawolframsaures Ammoniumoxyd mehrere Stunden lang kocht, worauf sich beim Erkalten ein Theil des Salzes absetzt, der grössere Theil aber doch in grossen Octaedern krystallisirt erhalten wird, wenn man die Lösung bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Dieses Salz ist sehr leicht löslich. In der Kälte bewirkt concentrirte Salzsäure keinen Niederschlag darin.

4. *Isowolframsäure* ($W^2 O^6$ Laurent). Das Ammoniumoxydsalz derselben wird erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung des metawolframsauren Salzes mit überschüssigem Ammoniak kocht, worauf es nach dem Erkalten in rhombischen Tafeln daraus anschiesst. Es ist in Wasser schwer löslich, gibt mit Salpetersäure einen gelatinösen Niederschlag, welcher der Parawolframsäure ähnlich aussieht, der aber andere Eigenschaften besitzt. Wird das Salz geglüht, der Rückstand in Ammoniak wieder aufgelöst und dann krystallisirt, so bildet sich ein rhombisch krystallisirtes Salz. Fällt man das Natronsalz dieser Säure siedend mit Salzsäure, so bekommt man einen gelben Niederschlag, ähnlich dem aussehend, welcher beim Behandeln des Wolframs mit Königswasser erhalten wird, der aber andere Eigenschaften besitzt, und mit Ammoniak das rhombische Salz wieder bildet.

5. *Polywolframsäure* ($W^6 O^{18}$ Laurent). Wird die aus Wolfram durch Königswasser dargestellte Säure mit Ammoniak behandelt, so setzt sich aus der Lösung zuerst parawolframsaures und dann isowolframsaures Ammoniak ab. Verdunstet man darauf die Mutterlauge weiter, so theilt sie sich in

zwei Schichten, wovon die eine braun und syrupartig ist und beim Verdunsten für sich zu einer nicht krystallinischen Masse eintrocknet, die sich leicht in Wasser auflöst. Beim Behandeln derselben mit concentrirter Salzsäure erhält man einen weissen gelatinösen Niederschlag, der durch Kochen nicht gelb wird, und welcher die Polywolframsäure ist. Sowohl die Säure als auch das Ammoniumoxydsalz derselben geben beim Glühen wasserfreie Polywolframsäure, welche beim Behandeln mit Ammoniak das gelatinirende Salz wieder bildet.

Laurent stellt als Resultate seiner Untersuchungen die Formeln für eine Menge von salzartigen Verbindungen dieser verschiedenen Säuren auf, ohne jedoch weder diese Salze genauer zu beschreiben, noch die bei der Analyse erhaltenen Zahlen anzugeben.

Zersetzung des Jodkaliums durch Schwefelsäure.

Diesel[1]) hat gefunden, dass wenn man gewöhnliches Jodkalium oder dieses Salz, wie es durch Zersetzung des Jodzinks mit kohlensaurem Kali dargestellt worden ist, durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, sowohl schweflige Säure als auch Schwefelwasserstoff gebildet werden, und dass die Entwickelung von Schwefelwasserstoff auch stattfindet, wenn die Zersetzung durch eine mit Schwefelsäure verunreinigte Salzsäure geschieht. Dasselbe hat auch Wackenroder[2]) gefunden, welcher ferner gezeigt hat, dass dieses stattfindet, ob man die Schwefelsäure kalt oder warm anwendet. Ist aber die Schwefelsäure mit der 4—6fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, so entwickelt sich kein Schwefelwasserstoff. Die überdestillirte Flüssigkeit ist von abgeschiedenem Jod

1) Archiv der Pharm. XLIX, 272.
2) Archiv der Pharm. XLIX, 275.

gefärbt. Wackenroder glaubt gefunden zu haben, dass die Entwickelung von Schwefelwasserstoff niemals stattfindet, wenn reines Jodkalium durch reine Salzsäure und reine Phosphorsäure zersetzt wird. Wackenroder gibt ferner an, dass Zinnchlorür ein sehr empfindliches Reagens auf die Einmischung von Schwefelkalium in Jodkalium ist, weil sich dadurch Schwefelwasserstoff entwickelt, der leicht in einem Bleisalze aufgefangen werden kann. Marchand[1]) bemerkt hierzu, dass verdünnte Schwefelsäure mit reinem Jodkalium keinen Schwefelwasserstoff entwickelt, dass aber dieses stattfindet, wenn das Jodkalium die geringste Menge von Schwefelkalium enthält.

Cyankalium. Clemm[2]) hat gewisse Vorsichtsregeln beschrieben, die bei der Bereitung des Cyankaliums nach Liebigs Vorschrift beobachtet werden müssen.

Bereitung des Mellonkaliums. Liebig[3]) bereitet jetzt reines Mellonkalium auf folgende Weise. Man schmilzt reines Rhodankalium in einer kleinen tubulirten Retorte und bringt, indem man die Hitze verstärkt, rohes Mellon (wie dieses durch Schmelzen des sogenannten Schwefelcyans erhalten wird) hinein. Die Masse wird dabei im Anfange dickflüssig, aber sie verliert diese Eigenschaft durch fortgesetztes Schmelzen, und wenn man $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des Rhodankaliums rohes Mellon zugesetzt hat, so muss die Erhitzung so lange unterhalten werden, bis man keine schweflige Säure mehr bemerkt, wenn das weggehende Gas angezündet wird, oder bis Cyangas sich zu entwickeln anfängt. Nach dem Erkalten muss die Masse krystallinisch sein und

1) Journ. für pract. Chem. XL, 423.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 250.
3) Daselbst, S. 262.

aus kleinen, sternförmig zusammengefilzten Nadeln bestehen, weil sonst die Temperatur zu niedrig oder der Zusatz von rohem Mellon zu gering gewesen sein würde. Uebergiesst man die Masse darauf mit siedendem Wasser, so erstarrt sie nach dem Filtriren und Erkalten zu einem Teig von weissen, nadelförmigen Krystallen, welche von wasserhaltigem Mellonkalium ausgemacht werden. Man befreit es dann von Rhodankalium durch Waschen mit Alkohol und neues Umkrystallisiren. Auf diese Weise kann man in einem etwas weiten Glasrohre, welches während des Schmelzens mit einem mit Papier umwickelten Glasstab verstopft wird, in einer Stunde so viel Mellonkalium bereiten, dass damit einige Analysen angestellt werden können.

Bereitung des chromsauren Kali's.

Jacquelin [1]) hat ein von ihm angewandtes Verfahren beschrieben, um im Grossen die chromsauren Salze von Kali, Kalk, Bleioxyd und Zinkoxyd zu bereiten, welches mit geringen Abweichungen schon früher von Guerin, Maze und Allain angewandt worden ist. Man bringt in ein Gefäss, welches um seine Achse gedreht werden kann, fein geriebene Kreide und Chromeisen, und glüht das Gemenge 9—10 Stunden lang in einem Reverberirofen. War die Flamme dabei eine oxydirende, so ist nach dieser Zeit alles Chromoxyd in chromsauren Kalk verwandelt. Die Masse ist dann gelbgrün und völlig in Salzsäure auflösbar. Sie wird nun gemahlen, mit Wasser angerührt, und dann mit Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit schwach Lackmuspapier röthet. Darauf wird fein geriebene Kreide zugesetzt, um alles Eisenoxyd auszufällen, und die klare Flüssigkeit abge-

1) Comptes rend. XXIV, 504.

gossen, welche jetzt zweifach-chromsaure Kalkerde und etwas Gyps enthält. Durch Zersetzung derselben mit kohlensaurem Kali, essigsaurem Bleioxyd oder mit Zinkchlorid kann man nun die chromsauren Salze dieser Basen darstellen.

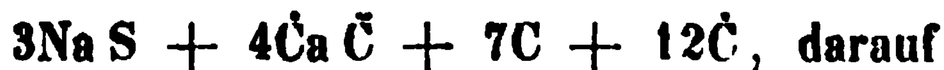
Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol.

Wagner[1]) hat einige Versuche über die Löslichkeit des Chlornatriums in Alkohol ausgeführt, mit folgenden Resultaten:

100	Th. Alkohol	von	75%	lösen 66,1	Th. NaCl	auf bei	+ 14° C.
—	—	—	—	70	—	—	+ 15°,25.
—	—	—	—	73,6	—	—	+ 38°.
—	—	—	—	103,3	—	—	+ 71°5.
—	—		95,5%	17,4	—	—	+ 15°.
—	—	—	—	17,1	—	—	+ 77°,25.

Bereitung der Soda.

Unger[2]) hat eine Menge analytischer Untersuchungen mitgetheilt, welche von ihm ausgeführt worden sind, um den Process der Sodafabrikation zu erforschen, wenn diese nach Leblanc's Vorschrift unternommen wird. Da der grössere Theil seiner Versuche vorzüglich der Technologie angehört, so will ich, in Betreff des Uebrigen auf die Abhandlung hinweisend, nur anführen, dass Unger den dabei stattfindenden Process in 4 Stadien eintheilt. Nach Leblanc's Vorschrift werden bekanntlich 1000 Gewichtstheile wasserfreies schwefelsaures Natron mit 1000 Gewichtstheilen kohlensaurem Kalk und 550 Gewichtstheilen Kohle behandelt, welche Gewichtstheile am nächsten mit $3\dot{Na}\ddot{S} + 4\dot{Ca}\ddot{C} + 19C$ übereinstimmen. Die 4 Stadien des Processes sind nun so beschaffen, dass zuerst gebildet werden:



$$3NaS + 4\dot{Ca}\ddot{C} + 7C + 12\dot{C}$$, darauf

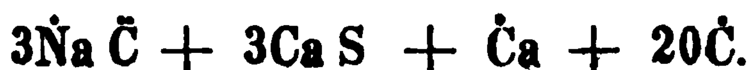
1) Journ. für pract. Chem. XL, 448.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 129. LXIII, 240.

$3NaS + 4\dot{C}a \quad + 3C + 20\dot{C}$, dann

$3\dot{N}a \quad + 3CaS + \dot{C}a + \quad 3C + 20\dot{C}$ und

zuletzt beim Zutritt der Luft:



$3\dot{N}a\ddot{C} + 3CaS + \dot{C}a + 20\dot{C}$.

Ausserdem hat er gezeigt, dass Kohlensäure erst in höherer Temperatur Kohle aufnimmt, um damit Kohlenoxydgas zu bilden; dass schwefelsaures Natron, wenn man es mit Kohle glüht, Schwefelnatrium und Kohlensäure bildet; dass Schwefelnatrium, wenn man es mit schwefelsaurem Natron glüht, die Schwefelsäure in diesem Salz zersetzt, und dass schwefelsaures Natron und kohlensaurer Kalk beim Glühen theilweise ihre Säuren austauschen.

Selenigsaures Natron.

Durch schwaches Uebersättigen einer Lösung von seleniger Säure mit kohlensaurem Natron und Verdunsten der Flüssigkeit bis zur Syrup-Consistenz hat Sacc[1]) ein Liquidum erhalten, woraus beim ruhigen Stehen ein Salz in regelmässigen Krystallen anschoss, welches er analysirte und nach der Formel $\dot{N}a\ddot{S}e + \dot{N}a\ddot{S}e^2$ zusammengesetzt fand.

Phosphorsaures Natron mit phosphorschwefligem Schwefelnatrium.

Wurtz[2]) hat gefunden, dass wenn man die von Serullas entdeckte Verbindung von Phosphor, Schwefel und Chlor $= \not{P}\,\not{C}l^3 S^2$ (deren rationelle Formel jedoch wahrscheinlich $= 3\not{P}\,\not{C}l^5 + 2\overset{\prime\prime\prime}{\not{P}}$ ist) in der Wärme mit einer mittelstarken Lösung von kaustischem Natron behandelt, eine wechselseitige Einwirkung dieser Körper stattfindet. Lässt man die Flüssigkeit, nachdem jene Verbindung sich völlig aufgelöst hat, ruhig stehen, so schiesst daraus ein Salz an, welches durch Waschen mit ein wenig Wasser und

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 125.

2) Daselbst, XX, 473.

durch Umkrystallisiren rein erhalten wird. Es ist nothwendig, dass dabei ein Ueberschuss von Natron angewandt wird. Das Kochen darf ebenfalls nicht zu lange Zeit fortgesetzt werden, indem das Salz dadurch zersetzt wird. Das Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Phosphor	7,50	—	2	8,04
Schwefel	8,39	8,84	2	8,04
Sauerstoff	—	—	3	6,05
Natron	24,06	—	3	23,58
Wasser	54,46	54,10	24	54,29.

Die Lösung dieses Salzes reagirt sehr alkalisch. Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure zersetzen es augenblicklich unter Abscheidung von Schwefel. Durch Säuren, selbst durch sehr schwache, wie z. B. Essigsäure, wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die entsprechenden Salze von Baryt, Strontian und Kalk sind unlöslich. Dasselbe ist der Fall mit den Salzen von Kobalt und Nickel, welche sich beim Kochen schwärzen. Das Eisenoxydsalz ist ein gallertartiger, dunkel gefärbter Niederschlag, der sich beim Kochen nicht verändert. Durch ein Bleisalz wird ein weisser Niederschlag gebildet, welcher bald nachher schwarz wird. Das Kupfersalz schwärzt sich rasch und das Silbersalz fällt schon schwarz nieder.

Wurtz stellt für das Salz die Formel $\dot{\text{Na}}^3\,\overset{\prime\prime}{\dddot{\text{P}}} + 24\dot{\text{H}}$. Er nimmt also darin eine Phosphorsäure an, worin 2 Atome Sauerstoff durch 2 Atome Schwefel substituirt worden sind, und er glaubt, dass nicht einmal eine Frage nach einer anderen Deutung der Zusammensetzung dieses Salzes entstehen könne. Er vergleicht die in dem Salz enthaltene Säure nach den Reactio-

nen derselben mit der dithionigen Säure, er findet sie damit verwandt, und er betrachtet diese letztere Säure wie eine Schwefelsäure, worin 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Schwefel substituirt worden ist.

Ungeachtet der Sicherheit, mit welcher Wurtz dieses annimmt, so muss ich das neue Salz doch nach einer ganz anderen Art zusammengesetzt ansehen. Wir kennen mehrere Verbindungen von dem Sauerstoffsalz und dem Schwefelsalz von einerlei Körper, in welcher Beziehung als Beispiele angeführt werden mögen 1) die von Berzelius für diese Salzklasse zuerst bemerkte Verbindung von wolframsaurem Kali und Kaliumsulfwolframiat $= \dot{K}\ddot{W} + \acute{K}\overset{'''}{W}$ und 2) das von Rammelsberg analysirte Antimonsalz $= \acute{K}^{3}\overset{'''''}{Sb} + \dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{Sb}}$. Bringt man nun das von Wurtz beschriebene Salz in eine damit übereinstimmende Form, so wird die Zusammensetzung desselben entsprechend der Formel $2(\dot{N}a^{5}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}} + 24\dot{H}) + (\acute{N}a^{5}\overset{'''''}{P} + 24\dot{H})$. Das phosphorsaure Natron von dieser Zusammensetzung kennen wir aus Graham's Untersuchung, aber ein Natriumsulfphosphat kennen wir bis jetzt noch nicht. Untersuchungen nach dieser letzteren Richtung sind jedoch noch zu wenig angestellt worden, als dass wir die Existenz eines solchen Salzes in Abrede stellen könnten, und selbst wenn dieses Salz nicht für sich sollte dargestellt werden können, so ist uns doch eine grosse Menge von anderen Verbindungen bekannt, die für sich keinen Bestand haben, die aber unter der Mitwirkung anderer Verbindungen existiren. Es würde interessant sein, wenn Jemand die Zersetzung der oben nach Serullas angeführten Verbindung durch ein Gemenge von $\dot{N}a$ und $Na\,S$ versuchen

wollte. Wahrscheinlich würden dadurch entweder neue Salze oder grössere Quantitäten von dem vorhin angeführten Salze erhalten werden.

Rhodanammonium.

Liebig[1]) hat folgende Methode zur Darstellung von Rhodanammonium angegeben: Man sättigt 2 Unzen einer kaustischen Ammoniak-Flüssigkeit, welche 0,95 specif. Gewicht hat, mit Schwefelwasserstoff, wodurch Ammoniumsulfhydrat erhalten wird. Man setzt dann 6 Unzen von demselben Ammoniak zu, darauf 2 Unzen Schwefelblumen und nun das Destillat von 6 Unzen Blutlaugensalz mit 3 Unzen concentrirter Schwefelsäure und 18 Unzen Wasser. Das Gemisch wird im Wasserbade digerirt, bis sich der Schwefel nicht mehr verändert und die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, und darauf zum Sieden erhitzt, wodurch sie farblos wird. Man filtrirt dann den ungelösten Schwefel ab und verdunstet die klare Lösung zur Krystallisation, wobei man 3½ Unze trocknes Rhodanammonium erhält.

Salpetersaures Ammoniumoxyd.

Harris[2]) hat das salpetersaure Ammoniumoxyd analysirt, wie es durch Krystallisation bei + 15° und bei + 100° erhalten wird, um zu erfahren, ob das Salz in dem letzteren Falle wirklich wasserhaltig ist, wie einige Chemiker angegeben haben. Er hat es in beiden Fällen wasserfrei gefunden, wiewohl es in der Krystallform zu variiren scheint. 100 Theile Wasser lösen 185 Th. von diesem Salz bei + 10 auf.

Salpetrigsaures Ammoniumoxyd.

Bekanntlich wird salpetrigsaures Ammoniumoxyd beim Erwärmen in Stickgas und in Wasser zersetzt. Diese Zersetzung findet häufig in einer sehr niedrigen Temperatur statt, erfordert aber auch zuweilen eine

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 126.
2) Comptes rend. XXIV, 816.

höhere. Millon[1]) hat gefunden, dass das erstere geschieht, wenn man in die Lösung dieses Salzes einige Tropfen Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure setzt, dass aber die Lösung, wenn sie Ammoniak im Ueberschuss enthält, gekocht werden kann, ohne dass eine Zersetzung geschieht. Bei der Bereitung dieses Salzes muss man daher eine etwas ammoniakalische Lösung über Kalk verdunsten.

Wolframsaures Ammoniumoxyd.

Kerndt[2]) hat die Krystallform des wolframsauren Ammoniumoxyds genauer beschrieben, wie dieses Salz bei der freiwilligen Verdunstung einer Lösung von Wolframsäure in Ammoniak erhalten wird. Es krystallisirt in geraden rhombischen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung, und es enthält 87,78 Proc. Wolframsäure.

Schwefelsaure Kalkerde. Wassergehalt derselben.

Millon[3]) hat gefunden, dass künstlich bereiteter Gyps, wie er durch Zersetzung von Chlorcalcium mit schwefelsaurem Zinkoxyd erhalten, und welcher gleichwie der natürliche von $\dot{C}a\dddot{S} + 2\dot{H}$ ausgemacht wird, in einer Temperatur von + 80° bis 85° schon $\frac{3}{8}$ von seinem Wassergehalt verliert, dass aber der natürliche Gyps denselben Wasserverlust nicht eher erleidet, als zwischen + 105° und + 110°. Dasselbe ist auch der Fall mit dem Gyps, welcher erhalten wird, wenn man den gefällten in Salzsäure auflöst und die Lösung krystallisirt.

Härten derselben.

Elsner zeigte vor einiger Zeit, dass Gyps, wenn man ihn nach dem Brennen mit einer Lösung von Alaun durchfeuchtet und dann noch ein Mal brennt, eine grössere Festigkeit und Härte annimmt. Kea-

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 255.
2) Journ. für pract. Chemie, XLI, 190.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 221.

ting[1]) wendet jetzt zu demselben Endzweck eine Lösung von 1 Pfund Borax in 9 Pfund Wasser an, in welcher man die Gypsstücke liegen und sich durchtränken lässt, ehe man sie von Neuem brennt. Eine noch bessere Wirkung soll erreicht werden, wenn man der Lösung 1 Pfund Weinstein und doppelt so viel Wasser zusetzt.

Schwer schmelzbares Glas.

Rowney[2]) hat das schwer schmelzbare böhmische Glas, wie es zu Verbrennungsröhren bei Analysen angewandt wird, analysirt, und er hat es zusammengesetzt gefunden aus

Kieselsäure	73,13
Kalkerde	10,43
Thonerde	0,30
Eisenoxyd	0,13
Talkerde	0,26
Manganoxydul	0,46
Natron	3,07
Kali	11,49

Er bemerkt dabei, dass sich der Sauerstoffgehalt in den Basen zu dem der Kieselsäure verhält, wie 1 : 6.

Mörtel.

Kuhlmann[3]) hat gefunden, dass der hydraulische Kalk stets eine geringe Menge von Kali enthält, und er schliesst daraus, dass ein wenig kieselsaures Kali einen vortheilhaften Einfluss auf die Bildung von Mörtel ausübt. Er hat auch einen solchen ausgezeichneten Mörtel dadurch hervorgebracht, dass er gelöschten Kalk mit einer Lösung von Kieselsäure oder Thonerde in Kali-haltigem Wasser versetzte. Ein solcher Mörtel wurde so hart, dass er Kalk ritzte und dass

---

1) Journ. für pract. Chem. XL, 191.
2) Philos. Magaz. XXX, 421.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 364.

er auch polirt werden konnte. Kuhlmann schlägt vor, einen solchen Mörtel zur Verfertigung von Ornamenten und von lithographischen Steinen zu bereiten.

Crum[1]) hat die Löslichkeit der basischen phosphorsauren Kalkerde = $\dot{C}a^5 \ddot{\bar{P}}$ in verdünnten Säuren untersucht. Die Säuren waren mit Wasser so verdünnt, dass nur 1 Atomgewicht der wasserfreien Säuren auf 1000 Atomgewichte des Wassers kamen. Die Resultate der Versuche sind folgende: Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Säuren.

1 Atom $\ddot{\ddot{N}}$	löst	515	Gewichtstheile $\dot{C}a$ auf.
— H Cl	„	572	
— $\ddot{S}$	„	827	
— Essigsäure	„	753	
— Weinsäure	„	887	
— Aepfelsäure	„	632	
— Milchsäure	„	769	

Nach Atomen berechnet:

2 Atome $\ddot{\ddot{N}}$	lösen	3	Atome	$\dot{C}a$ auf.
2 — H Cl	„	3	—	— —
1 Atom $\ddot{S}$	„	2	—	— —
1 — Essigsäure	„	2	—	— —
1 — Weinsäure	„	2	—	— —
1 — Aepfelsäure	„	2	—	— —
1 — Milchsäure	„	2	—	— —

Aehnliche Versuche mit einem mit Kohlensäure gesättigtem Wasser sind von Lassaigne[2]) angestellt worden, wobei es sich herausgestellt hat, dass ein Niederschlag von künstlicher Knochenerde (phosphorsaurem Kalk) sich am meisten in Kohlensäure-Wasser auflöst, dass sich darauf etwas verweste

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXIII, 394.

2) Journ. de Ch. medic. Jan. 11. Febr. 66.

Knochen am meisten lösen, und dass frische Knochen am wenigsten das Vermögen besitzen, sich darin aufzulösen.

Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde.

Boussingault[1]) hat eine Lösung von Chlormagnesium zu frischem Harn gesetzt, und er hat dadurch sehr weisse phosphorsaure Ammoniak-Talkerde auskrystallisirt erhalten, und zwar ungefähr 7 Procent vom Gewicht des Harns. Während dieser Bildung wird kein Geruch nach Ammoniak bemerkt, weil dieses zur Bildung des Doppelsalzes verwandt wird.

Arseniksaure Ammoniak-Talkerde.

Bei einer Untersuchung der übereinstimmenden Zusammensetzung der arseniksauren Ammoniak-Talkerde mit der des entsprechenden phosphorsauren Salzes bemerkt Levol[2]), dass man durch Bildung des ersteren Salzes noch $\frac{1}{56000}$ Arseniksäure in einer Lösung entdecken kann. Ausserdem empfiehlt er dieses Salz, um Arseniksäure von arseniger Säure zu scheiden, indem diese letztere unter denselben Umständen kein unlösliches Doppelsalz gibt.

Kobaltcyanid-Verbindungen.

Zwenger[3]) hat eine ausführliche Untersuchung über die Verbindungen des Kobaltcyanids ausgeführt.

Wasserstoff-Kobaltcyanid wird am besten erhalten, wenn man eine Lösung von Kupfer-Kobaltcyanid durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wodurch Schwefelkupfer niedergeschlagen wird, und die farblose Flüssigkeit dann beim Verdunsten das Wasserstoff-Kobaltcyanid gibt. Es kann auch aus Kalium-Kobaltcyanid, wiewohl mit bedeutendem Verlust, durch Behandeln mit Schwefelsäure dargestellt werden, wenn man diese Säure im geringen Ueberschuss zusetzt, das Gemisch etwas erwärmt und dann Alkohol zusetzt,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 117.
2) Revue scientifique. XXVII, 374.
3) Ann. der Chemie und Pharm. LXII, 157.

welcher schwefelsaures Kali daraus niederschlägt, während Wasserstoffkobaltcyanid aufgelöst bleibt, welches nachher durch Pressen und Umkrystallisiren rein erhalten werden kann. Durch Verdunsten einer Lösung von Kaliumkobaltcyanid mit überschüssiger Salpetersäure bis zur Trockne und Auflösen des Rückstandes in Alkohol wird es ebenfalls erhalten, indem der Alkohol dabei sowohl Salpeter als auch unzersetztes Kaliumkobaltcyanid ungelöst zurücklässt.

Das Wasserstoffkobaltcyanid krystallisirt aus seiner concentrirten Lösung in kleinen, farblosen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln. Es schmeckt sehr sauer, und löst Eisen und Zink unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Die Krystalle zerfliessen bald in der Luft. Die Lösung kann siedend verdunstet werden, ohne dass sie sich zersetzt. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst, aber in Aether ist es unlöslich. Die krystallisirte Wasserstoffsäure enthält Wasser, welches sowohl beim Trocknen über Schwefelsäure als auch bei + 100° daraus weggeht. In etwas höherer Temperatur geht Cyanwasserstoffsäure davon weg, wobei es gelb wird, und Wasser löst es dann nur theilweise wieder auf, indem ein gelbgefärbter Körper ungelöst bleibt. Bei + 190° wird es grün und bei noch höherer Temperatur blau. Findet die Zersetzung beim Zutritt der Luft statt, so färbt sich der blaue Rückstand röthlich, wenn man ihn befeuchtet, aber braun, wenn bei der Zersetzung die Luft abgeschlossen war. In noch höherer Hitze wird auch die blaue Farbe zerstört, und man erhält zuletzt eine voluminöse schwarze Masse von Kohlenkobalt, nachdem die Masse vorher ein lebhaftes Feuer-Phänomen gezeigt hatte. Dieses Kohlenkobalt erfordert anhaltendes Glühen in Sauerstoff-

gas, um oxydirt zu werden, und es ist wohl nur ein unreines Paracyankobalt. Bei der Analyse hat Zwenger das Wasserstoffkobaltcyanid nach der Formel 3H €y + €o €y³ + Ḣ zusammengesetzt gefunden. Er bekam nämlich:

	Gefunden	Berechnet
Kobalt	26,07	25,96
Kohlenstoff	31,35	31,71
Stickstoff	—	37,05
Wasserstoff	1,97	1,76
Sauerstoff	—	3,52.

Das in der Formel angegebene eine Atom Wasser kann nicht aus der Verbindung ausgetrieben werden, ohne dass dieselbe zersetzt wird. Concentrirte Salzsäure löst das Wasserstoffcobaltcyanid auf, ohne dass dieses selbst im Sieden dadurch zersetzt wird. Von concentrirter Salpetersäure wird es nicht aufgelöst, und man kann es damit kochen, ohne dass es dadurch zersetzt wird, selbst wenn die Salpetersäure rauchend ist. Dasselbe ist mit Königswasser der Fall.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird es vollständig zersetzt, wobei Kohlenoxyd, Kohlensäure und schweflige Säure entwickelt, und schwefelsaures Ammoniumoxyd und schwefelsaures Kobaltoxyd in der Lösung gebildet werden. Setzt man bei der Einwirkung der Schwefelsäure Wasser hinzu, so entsteht ein amorpher, blassrother Niederschlag, der zwar beim Erwärmen blau wird, welcher aber doch bald darauf beim Befeuchten seine ursprüngliche Farbe wieder annimmt. Der durch das Wasser gebildete Niederschlag scheidet, wenn man ihn mit Kali behandelt, Kobaltoxydhydrat ab, und die Lösung enthält dann Kaliumkobaltcyanid. In Wasser ist er unlöslich, und er verändert sich nicht durch concentrirte Salzsäure

oder Salpetersäure. Diese Verbindung ist = 3Co Cy + Co Cy^3 + 12Ḣ, und sie unterscheidet sich von dem direct dargestellten Kobaltcyanürcyanid, welches 14 Atome Ḣ enthält, um nur 2 Atome Wasser.

Kalium-Kobaltcyanid wird, ausser nach Gmelin's Methode, durch Auflösen von Kobaltcyanür in Cyankalium gebildet, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird wenn die Oberfläche, welche von der Luft berührt wird, gering ist; aber wenn diese gross ist, so wird Sauerstoff absorbirt. Kali wird dabei nicht frei. Durch Sättigen mit Essigsäure und Behandeln mit Alkohol kann das essigsaure Kali ausgezogen werden, mit Zurücklassung von kleinen, vollkommen weissen und glänzenden Krystallen, welche Kaliumkobaltcyanid sind. Kocht man die Lösung in Wasser mit Schwefelsäure, so bildet sich das vorhin angeführte Kobaltcyanürcyanid.

Zwenger hat das über Schwefelsäure getrocknete Kobaltcyanür analysirt, und er hat es = Co Cy + 2Ḣ gefunden. Bei dem Trocknen über Schwefelsäure scheint es also 1 Atom Wasser verloren zu haben.

Natrium-Kobaltcyanid, 3Na Cy + Co Cy^3 + 4Ḣ wird durch Zersetzung des Wasserstoffkobaltcyanids durch kohlensaures Natron erhalten. Dabei muss ein Ueberschuss sowohl auf der einen Seite von dem Wasserstoffkobaltcyanid als auch andererseits von dem Natronsalz vermieden werden. Das Natriumkobaltcyanid krystallisirt in langen, farblosen, durchsichtigen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Bei 100° verliert es sein Wasser. Ueberlässt man die Lösung desselben in Wasser bei einer niedrigeren Temperatur der Krystallisation, so scheint

dieses Salz mit mehr als mit 4 Atomen Wasser anschiessen zu können.

Ammonium-Kobaltcyanid, $3\text{N}\text{H}^3\,\text{Cy} + \text{Co}\,\text{Cy}^3 + \dot{\text{H}}$, wird durch Sättigen des Wasserstoffkobaltcyanids mit Ammoniak erhalten. Es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, geschobenen, vierseitigen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser, so wie auch ein wenig löslich in Alkohol. Bei + 100⁰ verliert es nichts an Gewicht, und bei + 225⁰ fängt es an zersetzt zu werden. Das eine Atom Wasser kann aus dem Salze nicht ausgetrieben werden, ohne dass das Salz zerstört wird.

Barium-Kobaltcyanid, $3\text{Ba}\,\text{Cy} + \text{Co}\,\text{Cy}^3 + 16\dot{\text{H}}$, bildet sich bei der Behandlung von Wasserstoffkobaltcyanid mit kohlensaurem Baryt. Er krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Prismen, ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Die Krystalle verwittern leicht in der Luft, und sie halten bei + 100⁰ noch 6 Atome Wasser zurück, was erst in höherer Temperatur daraus weggeht.

Kupfer-Kobaltcyanid, $3\text{Cu}\,\text{Cy} + \text{Co}\,\text{Cy}^3 + 7\dot{\text{H}}$, schlägt sich, wenn man die Kaliumverbindung in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd tropft, mit hellblauer Farbe und unkrystallinisch nieder. Es ist unlöslich in Wasser und in Säuren. Nach dem Trocknen bei + 100⁰ enthält es die in der Formel angegebenen 7 Atome Wasser, wovon 5 Atome erst bei + 240⁰ weggehen. Von Ammoniak wird es mit blauer Farbe aufgelöst, und aus der Lösung schiesst beim langsamen Verdunsten die neu gebildete Ammoniak-Verbindung in kleinen, glänzenden, lasurblauen, vierseitigen Prismen, mit achtseitiger Zuspitzung an. Spiritus scheidet diese Verbindung ebenfalls aus der

Lösung ab, aber in Gestalt eines heller blauen und weniger krystallinischen Pulvers. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $= 3Cu\,\bar{C}y + \bar{C}o\,\bar{C}y^3 + 2\bar{N}\bar{H}^3 + 5\dot{H}$. Säuren ziehen daraus alles Ammoniak aus.

Kobaltcyanür-Cyanid, $3Co\,\bar{C}y + \bar{C}o\,\bar{C}y^3 + 14\dot{H}$, schlägt sich mit hellrother Farbe nieder, und es enthält nach dem Auswaschen kein Kaliumsalz, wenn man dieses zur Bereitung angewandt hat. In Säuren ist es nicht auflöslich. Bei $+ 100^0$ verliert es einen Theil seines Wassers und wird dabei blau, nimmt aber in feuchter Luft die rothe Farbe wieder an. Ammoniak löst einen Theil davon mit rother Farbe auf und lässt den anderen Theil in Gestalt eines grünen Pulvers zurück.

Nickel-Kobaltcyanid, $3Ni\,\bar{C}y + \bar{C}o\,\bar{C}y^3 + 12\dot{H}$, fällt hellblau gefärbt und gelatinös nieder, wenn man die Lösung eines Nickelsalzes mit Wasserstoffkobaltcyanid vermischt. Nach dem Trocknen bei $+ 109^0$ enthält es dann die in der Formel angegebenen $12\dot{H}$. Durch Fällung des Nickelsalzes mit Kaliumkobaltcyanid bekommt man einen Niederschlag, welcher Kalium enthält. Es ist unlöslich in Säuren, aber von Ammoniak wird es vollkommen aufgelöst. In höherer Temperatur verliert es sein Wasser und wird dadurch grau, aber in feuchter Luft nimmt es seine ursprüngliche Farbe wieder an. Wird die Lösung desselben in Ammoniak verdunstet, so setzt sich die Ammoniak-Verbindung in blau gefärbten, krystallinischen Schuppen ab. Spiritus fällt diese Verbindung aus der Lösung ebenfalls aus, wiewohl mit weisser Farbe, die jedoch nachher in Blau übergeht. Säuren ziehen das

Ammoniak aus. Die bei + 100° getrocknete Verbindung ist = 3Ni Ɛy + Ɛo Ɛy³ + 2NH³ + 7Ḣ.

Blei-Kobaltcyanid, 3Pḃ Ɛy + Ɛo Ɛy³ + 3Ḣ, krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, wenn man kohlensaures Bleioxyd mit Wasserstoffkobaltcyanid behandelt und die Lösung verdunstet. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Nach dem Trocknen bei + 100° enthält es nur noch 1 Atom Wasser. Ein basisches Salz, welches nach dem Trocknen bei + 100° von 3Pb Ɛy + Ɛo Ɛy³ + 6Ṗb + 3Ḣ ausgemacht wird, bildet sich, wenn man Ammoniak zu dem Bleikobaltcyanid setzt, wobei alles Blei niederfällt. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Säuren. Setzt man basisches essigsaures Bleioxyd zu einer Lösung von Kaliumkobaltcyanid, so erhält man ein ähnliches basisches Salz niedergeschlagen, was jedoch nur theilweise geschieht.

Silber-Kobaltcyanid, 3Ag Ɛy + Ɛo Ɛy³ ist ein weisser Niederschlag, der kein Wasser enthält, im Lichte nicht verändert wird, und sich nicht in Säuren auflöst. Löst man das Silberkobaltcyanid in Ammoniak auf, so erhält man eine Lösung, aus welcher beim Verdunsten eine Ammoniak-Verbindung in farblosen, durchsichtigen Prismen anschiesst. Diese Krystalle verlieren bei + 100° nichts an Gewicht, aber bei + 170° gehen Wasser und Ammoniak daraus weg. Säuren ziehen leicht Ammoniak aus. Die Verbindung ist = 3Ag Ɛy + Ɛo Ɛy³ + NH³ + Ḣ.

Kohlensaures Zinkoxyd. Lefort[1]) hält das Glühen von kohlensaurem Zinkoxyd für die beste Bereitungsmethode des Zinkoxyds, und er hat den Niederschlag analysirt, wel-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 329.

chen eine kalte Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali in einer ebenfalls kalten Lösung von einem Zinksalz hervorbringt. Das Resultat der Analyse besteht darin, dass er nach dem Trocknen bei + 50° bis + 60° der Formel $\dot{Zn}\ddot{C} + 2\dot{Zn} + 6\dot{H}$ entspricht. Dagegen ist der Niederschlag, welcher auf dieselbe Weise aber im Sieden gebildet wird, nach dem Trocknen über Schwefelsäure = $3\dot{Zn}\ddot{C} + 5\dot{Zn} + 6\dot{H}$. Zwischen + 110° und 140° geben diese Salze ihr Wasser ab, und erst in einer Temperatur, welche über + 260° hinausgeht, fängt die Kohlensäure an, ausgetrieben zu werden.

Selenigsaures Zinkoxyd.

Wöhler[2]) hat gezeigt, dass sich die selenige Säure ganz anders gegen Zink verhält, wie schweflige Säure, indem sich dabei kein der dithionigen Säure entsprechender Oxydationsgrad von Selen bildet. Setzt man metallisches Zink in eine concentrirte Lösung der selenigen Säure in Wasser, so wird metallisches Selen abgeschieden, und lässt man dann die Lösung anfangs in gelinder Wärme und bei einer gewissen Concentration freiwillig verdunsten, so schiessen nach längerer Zeit grosse gelbe Krystalle an, welche geschobene rhombische Prismen sind mit Abstumpfungsflächen an den Kanten. Diese Krystalle sind ein saures Salz, dessen Zusammensetzung der Formel $\dot{Zn}\ddot{Se} + 3\dot{H}\ddot{Se}$ entspricht. Es ist luftbeständig, leicht und ohne Farbe in Wasser auflöslich. Beim Erhitzen der Lösung wird das Salz zersetzt in selenige Säure und in neutrales selenigsaures Zinkoxyd, welches letztere in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers niedergeschlagen wird, sich aber durch längere Behandlung mit der sauren Flüssigkeit wieder auflöst.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 279.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd.

Kühn [1]) hat durch Verdunsten einer von Schwefelsäure sehr sauren Lösung von schwefelsaurem Kadmiumoxyd unregelmässige Krystalle von einem Salz erhalten, welches weniger Wasser als das gewöhnliche enthält, und welches nach der Formel $\dot{C}d\dddot{S} + \dot{H}$ zusammengesetzt ist. Durch anhaltendes Glühen verliert es sein Wasser und die Hälfte der Schwefelsäure. Durch Kochen der Lösung von 2 Atomen des neutralen schwefelsauren Kadmiumoxyds mit 1 Atom Kadmiumoxydhydrat bekam Kühn einen weissen Niederschlag, welcher sich bei der Analyse aus $\dot{C}d^2\dddot{S} + \dot{H}$ zusammengesetzt zeigte.

Basisches Jodblei.

Kühn [2]) hat ferner das basische Jodblei genauer untersucht, welches durch Fällen von basischem essigsaurem Bleioxyd im Ueberschuss mit Jodkalium erhalten wird. Dasselbe enthält Wasser und ist nach der Formel $Pb J + \dot{P}b + \dot{H}$ zusammengesetzt. Er glaubt daher, dass die von Denot angegebenen basischen Jodblei-Verbindungen genauer untersucht werden müssten.

Eben so hat er Wasser in dem basischen Jodblei gefunden, welches niedergeschlagen wird, wenn man eine Lösung von neutralem Jodblei mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Der dadurch sich bildende weisse Niederschlag ist $= Pb J + 3\dot{P}b + 2\dot{H}$.

Basisches schwefelsaures Bleioxyd.

Durch Kochen von schwefelsaurem Bleioxyd mit überschüssigem kaustischem Ammoniak hat Kühn [3]) die Hälfte der darin enthaltenen Schwefelsäure aus-

1) Archiv der Pharm. L, 286.
2) Das. S. 281.
3) Das. S. 286.

gezogen. Der ungelöste Rückstand würde dann also $= \dot{P}b^2\dddot{S}$ sein.

Bleioxyd-Verbindungen mit Ammoniak.

Durch Einwirkung des Ammoniaks auf mehr oder weniger concentrirte Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd hat Calvert[1]) eine Menge von Salzen erhalten, welche dem grösseren Theil nach krystallisirbar sein sollen, und welche beim Erhitzen unter Entwickelung von Wasser und von Ammoniak gelb werden. Durch Kochen der auf diese Weise gebildeten Salze mit überschüssigem Ammoniak hat er noch andere Salze erhalten, und durch Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit Kali hat er mehrere basische Bleioxyd-Verbindungen hervorgebracht. Da aber Calvert diese Salze weder genauer beschrieben, noch die Bereitungsmethode derselben speciell angegeben, sondern bloss die Formeln dafür mitgetheilt hat, welche seiner Meinung nach die Zusammensetzung derselben repräsentiren, so glaube ich hier nur auf den bis jetzt publicirten kurzen Aufsatz verweisen zu müssen. Ausserdem glaubt Calvert, krystallisirte Verbindungen zwischen Bleioxyd und Ammoniak hervorgebracht zu haben.

Phosphorsaures Bleioxyd.

Heintz[2]) gibt an, dass $\dot{P}b^2\dddot{\overline{P}} + \dot{H}$ gebildet werde, wenn man eine siedende Lösung von salpetersauren Bleioxyd mit reiner Phosphorsäure niederschlägt. Der dadurch sich bildende weisse Niederschlag ist krystallinisch und er lässt sich leicht auswaschen. Beim Erhitzen wird er nicht gelb. Vor dem Löthrohre schmilzt er leicht zu einer Perle, die jedoch beim Erkalten weder krystallisirt noch ein Feuer-Phänomen zeigt. Wird dieses Salz mit Am-

1) Revue scientifique, XXVII, 329.
2) Journ. für pract. Chem. LXII, 142.

moniak behandelt, so bildet sich, wie bekanntlich Berzelius angegeben hat, $\dot{P}b^3 \ddot{\ddot{P}}$.

Phosphorsaures Bleioxyd mit Chlorblei.

Vermischt man eine siedende Lösung von Chlorblei mit einem Ueberschuss von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, so schlägt sich $3\dot{P}b^5 \ddot{\ddot{P}} + Pb\,Cl + \dot{H}$ nieder. Diese Verbindung löst sich in Salpetersäure, verändert nicht seine Farbe beim Schmelzen, und krystallisirt, nachdem sie mit dem Löthrohre zum Schmelzen gebracht worden ist, beim Erkalten mit Selbst-Erhitzung. Fällt man eine siedende Lösung von Chlorblei mit einer geringen Quantität von phosphorsaurem Natron, so schlägt sich $2\dot{P}b^3 \ddot{\ddot{P}} + Pb\,Cl$ nieder, welche Verbindung beim Erwärmen gelb und beim Erkalten wieder weiss wird.

Zinnchlorür.

Füllt man nach Nöllner [1]) einen langhalsigen Kolben mit granulirtem Zinn und übergiesst man dieses darin mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür, so entwickeln sich aus dem Gemisch, wenn man es in fortwährendem Sieden erhält, unaufhörlich grosse Gasblasen, welche nicht Wasserstoffgas sind, sondern von Salzsäuregas ausgemacht werden. Dieses Salzsäuregas löst dann fortwährend das über der Flüssigkeit vorhandene Zinn auf, wogegen sich aus der Lösung eine entsprechende Quantität von Zinn metallisch abscheidet in Gestalt einer nicht krystallinischen Kruste. Stellt man diesen Versuch in der Kälte an, so scheidet sich dabei das Zinn in 4 — 5 Zoll langen Nadeln und zuweilen auch in quadratischen Blättern ab, welche letztere unter einem Mikroscope als kleine Würfel erscheinen.

Wenden wir diese Beobachtung auf die Fabrika-

1) Ann. der Chem. und Pharm., LXIII, 120.

tion von Zinnchlorür an, so darf man das Zinn nicht in verdünnter Salzsäure lösen und die Sättigung dieser nicht durch Einlegen von vielem granulirtem Zinn zu befördern suchen, sondern man muss die Retorte, worin die Lösung ausgeführt werden soll, mit einer irdenen und mit granulirtem Zinn gefüllte Retorte in Verbindung setzen, um nicht die Säure zu verlieren, welche sonst weggeht. Die concentrirte Zinnlösung muss ausserdem nicht in einem Gefäss von Steingut oder Kupfer verdunstet werden, sondern in einem Gefässe von Zinn.

Bouquet[1]) hat einige Zinnoxydulsalze untersucht. Zinnoxydulsalze.

Schwefelsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\,\dddot{S}$, wird leicht erhalten, wenn man frisch gefälltes und noch feuchtes Zinnoxydul in warmer verdünnter Schwefelsäure auflöst. Das Oxydul löst sich dann rasch auf, und wenn die Lösung gesättigt ist, so fangen blättrige, perlmutterglänzende Blätter an, daraus anzuschiessen, welche sich in kaltem Wasser leicht auflösen. Die Lösung ist eine kurze Zeitlang klar, aber sie fängt dann bald an, ein weisses basisches Salz abzusetzen, welches jedoch nach einem Zusatz von ein paar Tropfen Säure wieder aufgelöst werden kann. Mit schwefelsaurem Kali und mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd bildet es Doppelsalze, welche in Wasser einen grösseren Bestand haben, als das Oxydulsalz für sich.

Weinsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\,C^4\,H^2\,D^5$, bildet sich, wenn man eine concentrirte Lösung von essigsaurem Zinnoxydul in eine siedende Lösung von Weinsäure eingiesst. Dabei bilden sich prismatische Krystalle mit rectangulärer Basis, welche sich sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser auflösen, ohne dass sie

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 460.

zersetzt werden. In Weinsäure-haltigem Wasser ist das Salz leichter löslich als in reinem. Behandelt man Zinnoxydul mit saurem weinsaurem Kali oder mit saurem weinsaurem Ammoniumoxyd, so bilden sich krystallisirbare Doppelsalze.

Oxalsaures Zinnoxydul, $\dot{Sn}\,\ddot{\overline{C}}$, entsteht auf ähnliche Weise, wie das weinsaure Salz. Es ist fast unlöslich und setzt sich in Gestalt von glänzenden Nadeln aus der siedenden Flüssigkeit ab. Durch siedendes Wasser wird es einem Theil nach zersetzt, unter Bildung von einem basischen Salze; es ist jedoch schwierig das Salz völlig in das basische zu verwandeln. Beim Behandeln dieses Salzes im Ueberschuss mit saurem oxalsaurem Kali erhält man ein Doppelsalz: *oxalsaures Zinnoxydul-Kali* $= \dot{K}\,\ddot{\overline{C}} + \dot{Sn}\,\ddot{\overline{C}} + \dot{\overline{H}}$, in grossen Krystallen. Dieses Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich, und die Lösung trübt sich nach einiger Zeit milchig. Die dabei stattfindende Zersetzung geht im Sieden rascher vor sich, und dabei wird dann zuweilen ein weisser gelatinöser und zuweilen ein schwarzer Niederschlag gebildet. Das Wasser geht daraus nicht bei $+ 125^0$ weg. *Oxalsaures Zinnoxydul-Ammoniak* ist mit dem Kalisalze isomorph. Wird es in einem Tiegel über einer Spirituslampe erwärmt, so schmilzt es und wird darauf mit einer Art Detonation zerstört, wobei ein Theil aus dem Tiegel geworfen wird. *Oxalsaures Zinnoxydul-Natron* ist wasserfrei und krystallisirbar. Gegen Wasser verhält es sich aber so wie das Kalisalz.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

Gladstone[1]) hat krystallisirtes neutrales salpetersaures Wismuthoxyd analysirt, und er hat es nach einer Mittelzahl von mehreren unter sich überein-

1) Memoirs and Proceedings of the chemical Society. Pag. 480.

stimmenden Analysen aus $\ddot{\overline{Bi}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}^5 + 10\dot{\overline{H}}$ zusammengesetzt gefunden. Heintz hatte früher angegeben, dass das Salz nur 9 Atome Wasser enthalte. Er hat ferner das basische salpetersaure Wismuthoxyd analysirt, welches erhalten wird, wenn man das neutrale Salz einer Temperatur von + 149° aussetzt. Bei + 260° geht alles Wasser und die Säure daraus weg. Die Zusammensetzung des bei + 149° bereiteten basischen Salzes wird durch die Formel $\ddot{\overline{Bi}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{\overline{H}}$ ausgedrückt.

Peligot[1]) gibt ausser den so eben angeführten salpetersauren Wismuthsalzen, jedoch ohne speciellere Einzelheiten, noch folgende Salze von Wismuth an: $\ddot{\overline{Bi}}\,\dddot{S}^3 + 3\dot{\overline{H}}$, $\ddot{\overline{Bi}}\,\dddot{S} + \dot{\overline{H}}$, $\ddot{\overline{Bi}}\,\dddot{C}^3 + 6\dot{\overline{H}}$.

Oxalsaures Wismuthoxyd.

Schwarzenberg[2]) hat das oxalsaure Wismuthoxyd analysirt, welches durch Kochen von Wismuthoxyd mit saurem oxalsaurem Kali gebildet wird. Das Wismuthoxyd verwandelt sich dabei in ein weisses krystallinisches Pulver, welches nur eine Spur von Kali enthält, und dessen Zusammensetzung durch die Formel $\ddot{\overline{Bi}}\,\dddot{C}^3 + 4\dot{\overline{H}}$ ausgedrückt wird.

Basisches schwefelsaures Kupferoxyd.

Kühn[3]) gibt an, dass wenn man eine Lösung von neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd mit so vielem Kali versetzt, dass sich gerade alles Kupferoxyd niedergeschlagen hat und kein Kali im Ueberschuss hinzukommt, ein basisches Salz erhalten wird, dessen Zusammensetzung, wenn man die geringe Quantität von Kali, welche es enthalten soll, unberücksichtigt lässt, durch die Formel $\dot{C}u^4\dddot{S} + 4\dot{\overline{H}}$ ausgedrückt

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 298.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 126.
3) Archiv der Pharm. L, 288.

wird. Ausserdem gibt er an, dass wenn man nach **Brunner's** Methode das Kali-haltige basische schwefelsaure Kupferoxyd bereitet, welches sich beim Kochen von schwefelsaurem Kali mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd niederschlägt, vom Beginn der Bildung des basischen Salzes an bis zu Ende ein Salz erhalten wird, worin fortwährend ein immer grösserer Gehalt an Base enthalten ist, so dass dabei wahrscheinlich verschiedene Verbindungen oder Gemische gebildet werden, je nachdem das Kochen kürzere oder längere Zeit fortgesetzt worden ist.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Gladstone[1]) hat das salpetersaure Kupferoxyd analysirt, welches bei $+ 20^0$ anschiesst, und er hat es nach der Formel $\dot{\mathrm{Cu}}\ddot{\bar{\mathrm{N}}} + 3\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ zusammengesetzt gefunden. Das basische salpetersaure Kupferoxyd, welches sowohl durch gelinde Erhitzung des neutralen Salzes gebildet als auch durch Fällung desselben mit einer geringeren Menge von kaustischem Ammoniak erhalten wird, ist sowohl von **Gladstone** als auch von **Kühn**[2]) nach der Formel $\dot{\mathrm{Cu}}^4\ddot{\bar{\mathrm{N}}} + 3\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ zusammengesetzt gefunden worden.

Verbindungen des Cyanquecksilbers.

Poggiale[1]) hat einige Verbindungen des Cyanquecksilbers mit anderen Salzen untersucht.

Cyanquecksilber mit Salmiak, $2\mathrm{Hg}\,\mathrm{Cy} + \mathrm{N}\,\mathrm{H}^4\,\mathrm{Cl}$, krystallisirt in langen Nadeln, wenn man beide einfache Salze in Wasser auflöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Da das Salz in der Luft undurchsichtig wird, und beim Erhitzen Cyan, Quecksilber, Salmiak und Kohlensäure entwickelt, so scheint das Salz auch Wasser enthalten zu müssen, was **Pog-**

1) Memoirs and Proceedings of the chemical Society p. 484.

2) Archiv der Pharm. L. 283.

3) Compt. rend. XXIII, 762.

giale nicht in seine Formel aufgenommen hat. Verdunstet man die Mutterlauge, aus welcher dieses Salz angeschossen ist, so soll nach Poggiale's Angabe ein anderes Salz daraus anschiessen, welches = Hg Cy + 2N H⁴ Cl ist, und welches glänzende, dreiseitige Blätter bildet. In einem solchen Fall muss jedoch natürlich von Anfang an ein Ueberschuss von Salmiak angewandt gewesen sein.

Cyanquecksilber mit Chlornatrium, Hg Cy + Na Cl, krystallisirt in schönen durchsichtigen Nadeln, ist wasserfrei, leicht auflöslich in Wasser, aber schwer auflöslich in Alkohol.

Cyanquecksilber mit Chlorbarium, Hg Cy + Ba Cl + 4Ḣ, bildet schöne, vierseitige, durchsichtige Prismen, welche an den Enden schief abgestumpft sind und in der Luft verwittern. In der Wärme geben sie leicht ihr Krystallwasser ab.

Cyanquecksilber mit Chlorstrontium, 2Hg Cy + Sr Cl + 6Ḣ, schiesst in feinen seideglänzenden Prismen an, ist leicht auflöslich in Wasser und verwittert leicht.

Cyanquecksilber mit Chlorcalcium, 2Hg Cy + Ca Cl + 6Ḣ, krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, löst sich leicht in Wasser auf und verwittert leicht.

Cyanquecksilber mit Chlormagnesium, 2Hg Cy + Mg Cl + 2Ḣ, bildet prismatische Nadeln, welche leicht zerfliessen.

Cyanquecksilber mit Manganchlorür, Hg Cy + Mn Cl + 3Ḣ, schiesst in farblosen, vierseitigen Tafeln an, welche sich leicht in Wasser lösen und leicht verwittern.

Cyanquecksilber mit Chlorzink, 2Hg Cy + Zn Cl + 6Ḣ, krystallisirt in geraden, vierseitigen Prismen,

welche sich leicht in Wasser auflösen und in der Luft verwittern.

Cyanquecksilber mit Chlornickel, Hg Cy + Ni Cl + 6Ḣ, kann nur schwierig krystallisirt erhalten werden. Die Verbindung ist blaugrün und sehr zerfliesslich.

Cyanquecksilber mit Chlorkobalt, Hg Cy + 2Co Cl + 4Ḣ, schiesst in warzenförmigen rothgelben Büscheln an, welche in der Luft roth werden. Die concentrirte Lösung davon ist blau und eine verdünnte roth.

Cyanquecksilber mit Quecksilberchlorid, Hg Cy + Hg Cl, krystallisirt in halbdurchsichtigen, vierseitigen Pyramiden.

Zinnchlorid scheint sich mit Cyanquecksilber verbinden zu können, wiewohl die Verbindung nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Das Zinnchlorür dagegen zersetzt das Cyanquecksilber, wobei sich Quecksilber und Zinnoxyd niederschlagen, während Cyanwasserstoffsäure in der Flüssigkeit gebildet wird.

Cyanquecksilber mit Jodcalcium, 2Hg Cy + Ca J + 6Ḣ, schiesst in schönen seideglänzenden Nadeln an, welche sich leicht in Wasser auflösen und an der Luft verwittern.

Cyanquecksilber mit formylsaurem Ammoniumoxyd, Hg Cy + $NH^4 C^2 H O^3$ krystallisirt in dreiseitigen Prismen, zersetzt sich bei + 200° in Wasser, Cyanwasserstoffsäure und Cyanquecksilber. In der Wärme entwickelt es mit Schwefelsäure Kohlenoxydgas. Poggiale gibt, vermuthlich in Folge eines Schreibfehlers an, dass das Salz Ammoniak, anstatt Ammoniumoxyd, enthalte.

Cyanquecksilber mit chromsaurem Kali, 2Hg Cy + K̇ C̈r. Dieses schon früher von Gaillot und Poitevin dargestellte aber nicht analysirte Salz

krystallisirt in blättrigen Nadeln, ist leicht auflöslich in Wasser, in der Luft unveränderlich und in höherer Temperatur entzündbar.

Pierre[1]) hat bemerkt, dass concentrirte Salzsäure $\frac{1}{200}$ ihres Gewichts Chlorsilber auflöst, aber nur $\frac{1}{600}$ von ihrem Gewicht, wenn man sie vorher mit ihrem doppelten Gewicht Wasser verdünnt hat. Löslichkeit des Chlorsilbers.

Quadrat[2]) hat in Redtenbacher's Laboratorium mehrere Verbindungen des Platincyanürs mit anderen Cyanverbindungen dargestellt und untersucht. Verbindungen des Platincyanürs. Ungeachtet ich vermuthe, dass Quadrat entweder bei der Reinigung der Salze oder bei der Analyse derselben einen Fehler begangen hat, indem er sie nämlich nach der Formel 5(R Cy + Pt Cy) + R Cy zusammengesetzt gefunden hat, während diese wahrscheinlicher = R Cy + Pt Cy ist, so dass die analytischen Untersuchungen eine Wiederholung in Anspruch nehmen, so will ich doch in den Formeln die von ihm angegebenen relativen Atom-Verhältnisse beibehalten. Quadrat glaubt, dass das Wasserstoff-Platincyanür eine eigenthümliche Wasserstoffsäure sei, zusammengesetzt aus $Pt\,Cy^2 + H$, und er repräsentirt sie durch die Formel Cpty + H.

Das zuerst von Gmelin beobachtete Kalium-Platincyanürsalz hat Quadrat auf die Weise bereitet, dass er Platinschwamm mit fatiscirtem Blutlaugensalz einer schwachen Glühhitze aussetzte. Löst man dann die erkaltete schwarze Masse in Wasser auf, und setzt man Spiritus zu der erhaltenen Lösung, so schlägt sich das noch im Ueberschuss vorhandene Blutlaugensalz nieder, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach dem Verdunsten grosse Krystalle, welche

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 237.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 164.

das bekannte Salz = K Cy + Pt Cy + 3Ḣ sind. Da jedoch nach diesem Verfahren keine hinreichende Menge von diesem Salz auf ein Mal dargestellt werden konnte, so glaubte Quadrat noch andere Bereitungsmethoden versuchen zu müssen, wobei er zur Entdeckung der folgenden von ihm als neu betrachteten Verbindungsarten gelangte.

Das *Kaliumsalz* wird erhalten, wenn man Platinchlorür mit einer Lösung von Cyankalium behandelt, und die filtrirte Lösung bis zur Krystallisation verdunstet. Am leichtesten und schönsten geht die Krystallisation vor sich, wenn in der Lösung ein Ueberschuss an Cyankalium vorhanden ist. Das Salz schiesst in dünnen, langen, vierseitigen Prismen an, welche im Durchsehen gelb aber im reflectirten Lichte blau sind. Das Gmelin'sche Salz hat einen Stich mehr ins Grüne. Das Salz verwittert leicht, es wird dann weiss und nach längerem Verweilen in der Luft, oder wenn man es vorher bei + 100^0 getrocknet hat, rosenroth. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme scheidet sich gelbes Platincyanür daraus ab. Mit den Salzen von Quecksilberoxydul und von Quecksilberoxyd gibt es einen weissen Niederschlag; setzt man aber einen Ueberschuss von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu, so wird ein schmalteblauer Niederschlag erhalten, welcher das empfindlichste Kennzeichen für diese Platincyanür-Verbindungen ist. Von Wasser bedarf es zur Lösung seine dreifache Gewichtsmenge. Nach Quadrat enthält es die Bestandtheile in einem solchen Verhältnisse, dass es durch die Formel 5(K Cy + Pt Cy) + K Cy + 21Ḣ ausgedrückt werden würde.

Das *Natriumsalz* wird durch Kochen des Kupfersalzes mit einer Lösung von kohlensaurem Natron erhalten, wobei Kupferoxyd abgeschieden wird. Nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung schiesst daraus beim Erkalten das Salz in grossen farblösen Krystallen an, welche mit kohlensaurem Natron isomorph sind. Beim Erwärmen bis zu + 100° verliert es 21 Atome Wasser, und bei + 120° verliert es noch 7 Atome. Die Formel dafür ist = 5(Na Cy + Pt Cy) + Na Cy + 28Ḣ.

Das *Ammoniumsalz* bildet sich, wenn man schwefelsaures Ammoniumoxyd zu der Lösung des Kaliumsalzes setzt, das Gemische bis zur Trockne verdunstet, und den Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei sich das neue Salz auflöst, mit Zurücklassung von schwefelsaurem Kali und einem Ueberschuss an schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Durch Verdunsten der Alkohollösung erhält man das Salz in feinen nadelförmigen Krystallen von citronengelber Farbe, welche einen starken Diamantglanz besitzen und sich etwas ins Lavendelblaue, Violette und zuweilen ins Rosenrothe ziehen. Es scheint wasserfrei zu sein, und es ist zusammengesetzt nach der Formel = 5(Am Cy + Pt Cy) + Am Cy.

Das *Bariumsalz* wird erhalten, wenn man das Kupfersalz mit kaustischem Baryt und Wasser kocht, wobei sich Kupferoxyd abscheidet. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird der überschüssige Baryt durch eingeleitetes Kohlensäuregas niedergeschlagen, die Lösung dann filtrirt und verdunstet, worauf das Salz in luftbeständigen Krystallen daraus anschiesst, welche oft 2 Linien lang und $\frac{1}{2}$ Linie breit werden können. Sie sind rhombische Prismen mit Winkeln von 100° und

80°. Die Krystalle zeigen dasselbe Farbenspiel in Blau und Grün wie das Kalisalz. Das Salz ist leicht auflöslich in siedendem Wasser, aber es erfordert seine 33fache Gewichtsmenge, wenn das Wasser + 16° warm ist. Beim Erwärmen wird es zuerst weiss und darauf braun. Bei + 100° verliert es 12 Atome und bei + 140° noch ein Mal 10 Atome Wasser. Die Zusammensetzung wird durch die Formel 5(Ba Cy + Pt Cy) + Ba Cy + 22Ḣ ausgedrückt.

Das *Calciumsalz* wird auf dieselbe Weise, wie das Bariumsalz bereitet. Es krystallisirt in gelbgrünen Schuppen und ist sehr leicht auflöslich. Seine Formel ist = 5(Ca Cy + Pt Cy) + Ca Cy + 21Ḣ. Dieses Salz scheint mit Chlorcalcium eine Verbindung eingehen zu können.

Das *Magnesiumsalz* kann auf die Weise bereitet werden, dass man das Bariumsalz mit schwefelsaurer Talkerde im Ueberschuss zersetzt, das Gemisch zur Trockne verdunstet und die zurückbleibende Masse mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt. Man erhält es auch durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit schwefelsaurer Talkerde, Verdunsten des Gemisches bis zur Trockne und Behandlung mit einem Gemisch von Alkohol und Aether. Nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung schiesst das Salz in schönen ausgebildeten Krystallen an, welche quadratische Prismen sind. Häufig sind dünne Krystalle zu Rosetten gruppirt, welche im durchfallenden Lichte die mannichfaltigsten carminrothen Farben darbieten, und welche im reflectirten Lichte grün und blau erscheinen. Bei + 35° werden die Krystalle blassgelb, aber bei + 100° weiss, indem sie dabei 11 Atome Wasser verlieren. Der Rest des Wassers wird in

dieser Temperatur noch zurückgehalten. Die Formel für das Salz ist = 5(Mg Cy + Pt Cy) + Mg Cy + 19H.

Das *Strontiumsalz* wird wie das Bariumsalz bereitet. Es krystallisirt in gelben Blättern, wird beim Erwärmen blaugrün und zuletzt gelbroth. Beim Zerreiben liefert es ein braunrothes Pulver.

Das *Aluminiumsalz* bildet sich beim Behandeln des Kaliumsalzes mit schwefelsaurer Thonerde. Das Gemische wird dann zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, welcher das neue Salz auflöst und die übrigen zurücklässt. Beim Verdunsten der filtrirten Lösung schiesst das Salz in gelben, sternförmig gruppirten Krystallen an, welche leicht zerfliessen und dabei eine grüne Farbe annehmen.

Das *Kupfersalz* wird auf die Weise erhalten, dass man eine Lösung von dem Kaliumsalz mit schwefelsaurem Kupferoxyd fällt. Man bekommt einen hellgrünen Niederschlag, woraus das Fällungsmittel leicht ausgewaschen werden kann. Das Salz ist unauflöslich sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser, in concentrirter Salzsäure und in verdünnter Salpetersäure. Beim Trocknen wird das Salz dunkelgrün. Durch Schwefelwasserstoff wird es auf die Weise zersetzt, dass sich Schwefelkupfer niederschlägt, während Cyanwasserstoffsäure und Wasserstoff-Platincyanür gebildet und in dem Wasser, worin die Zersetzung geschieht, aufgelöst werden. Die Zusammensetzung des bei + 140° getrockneten Salzes ist = 5(Cu Cy + Pt Cy) + Cu Cy. Digerirt man dieses Salz mit Ammoniak, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der gebildeten Lösung schöne blaue Krystalle, welche sich leicht auflösen sowohl in Wasser als auch in Alkohol und in Aether. In der Luft ver-

lieren sie jedoch allmälig Wasser und Ammoniak, wodurch sie grün werden. Säuren zersetzen diese Ammoniak-Verbindung und scheiden Kupfer-Platincyanür unverändert daraus ab. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $= Cu\,Cy + Pt\,Cy + 2NH^3 + \dot{H}$.

Das *Quecksilbersalz*. Vermischt man eine Lösung von Sublimat mit dem Kaliumsalz, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der in Wasser und in Salpetersäure unauflöslich ist, der sich aber in Salzsäure ohne Farbe auflöst. Wendet man dagegen zur Fällung eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul an, so bildet sich im Anfange ein weisser Niederschlag, der aber nachher in dem Maasse, wie man mehr Oxydulsalz zusetzt, zuerst gelb, dann grün und zuletzt blau wird. Dieser blaue Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, welches freie Salpetersäure enthält. In warmem Wasser verschwindet dagegen die blaue Farbe, indem sie allmälig in Grün, Gelb und Weiss übergeht. In dem Wasser erkennt man dann einen Gehalt an salpetersaurem Quecksilberoxydul. Uebergiesst man den auf diese Weise ausgewaschenen weissen Körper, oder behandelt man den aus einer Lösung von Sublimat abgeschiedenen weissen Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, so bildet sich die blaue Verbindung von Neuem, so dass diese salpetersaures Quecksilberoxydul chemisch gebunden zu enthalten scheint.

Durch Vermischen einer Lösung von dem Kaliumsalz mit essigsaurem Bleioxyd wird ein gelbweisser Niederschlag erhalten, der in siedendem Wasser etwas auflöslich ist, und welcher nach dem Verdunsten des Wassers in Gestalt einer rothgelben Masse erhalten wird. Setzt man Eisenchlorid zu einem

Ueberschuss von dem Kaliumsalz, so schlägt sich ein fleischfarbiges Eisensalz nieder, welches beim Trocknen braun wird, und in der Luft eine grüne Farbe annimmt. Mit salpetersaurem Silberoxyd gibt das Kaliumsalz einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in Wasser unauflöslich ist und sich im Lichte nicht schwärzt. Die Verbindungen von Quecksilber und von Silber lösen sich in Ammoniak auf, und sie bilden damit, gleichwie das Kupfersalz, Ammoniak-Verbindungen, welche beim Verdunsten der Lösungen erhalten werden.

Platinsesquicyanür zeigt, wenn es nach Döbereiner's Methode durch Erhitzen des Quecksilber-Platincyanürs bis zur Abdestillation des Quecksilbers bereitet worden ist, eine olivengelbe Farbe, ist in Wasser, Säuren und in alkalischen Flüssigkeiten unauflöslich. Quadrat betrachtet diese Eigenschaften als abhängig von dem Platingehalt, welcher der Formel $Pt\,Cy^5$ entsprechen soll, welche aber auch dadurch bedingt seyn können, dass das Präparat eine Verbindung von einem Paracyanplatin mit Platincyanür ist. Nach Knop's und Schnedermann's Methode dargestellt, nämlich durch Behandeln von Kalium-Platincyanür mit Schwefelsäure, ist es ein gelber gelatinöser Körper, welcher sich etwas in Wasser mit gelber Farbe auflöst, und welcher nicht durch Auswaschen von Kali und anderen fremden Stoffen befreit werden kann. Dieses Cyanplatin ist nach dem Trocknen braun, und es enthält ebenfalls das Platin nahe zu in einem solchen Verhältnisse, dass der Gehalt davon mit der Formel $Pt\,Cy^5$ übereinstimmt.

Wasserstoff-Platincyanür ist bereits so, wie es durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, in Betreff seiner Eigenschaften

und Zusammensetzung schon bekannt. Quadrat hat es jedoch von Neuem bestätigt. Es würde unläugbar von grossem Interesse gewesen seyn, wenn Quadrat die Darstellung mehrerer Doppelsalze mit dieser Wasserstoff-Verbindung ausgeführt hätte, um die auf diese Weise sich bildenden Salze mit den von ihm analysirten vergleichen zu können. Durch Behandeln der Wasserstoff-Verbindung mit kohlensaurer Talkerde hat er zwar ein Magnesiumsalz bereitet, worüber er bemerkt, dass es eine mehr rosenrothe Farbe habe, wie das oben beschriebene, und dass das bei $+ 100^0$ getrocknete Salz noch 12,19 Procent Wasser enthalte, während das oben beschriebene Salz 14,57 Procent behalte; aber im Uebrigen hat er dieser Klasse von Salzen keine vergleichende Untersuchung gewidmet. Die Formel des wasserfreien Magnesiums hat er ebenfalls $= Mg\,Cy + Pt\,Cy$ gefunden.

Doppelsalze von schwefligsaurem Ammoniumoxyd und schwefligsaurem Platinoxydul-Ammoniak.

Peyrone [1]) hat die Verhältnisse studirt, welche stattfinden, wenn man das von Magnus zuerst entdeckte Platinchlorür-Ammoniak mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd behandelt, und er hat gefunden, dass wenn diese beiden Salze zu gleichen Gewichtstheilen im Sieden auf einander einwirken, ein weisser pulveriger Körper erhalten wird, welcher einen Stich ins Grüne hat, sich weder in kaltem Wasser noch in Alkohol auflöst, und welcher von siedendem Wasser nur höchst schwer aufgelöst wird. Die Zusammensetzung ist nach Peyrone $= Pt\,N^2\,H^7\,O^2\,\ddot{S}^2 + 2(Pt\,N\,H^3\,O\,S)$. Meiner Ansicht nach gehört er jedoch in die Klasse von Salzen, worin ein Ammoniumoxydsalz verbunden ist mit dem Platinoxydul-Ammoniak, welches zuerst von Liebig angegeben wurde, wor-

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 178.

auf Böckmann, Reiset und Peyrone dasselbe durch Analyse einiger Salze davon genauer studirten und Berzelius die Natur desselben erklärte[1]). Nach einer solchen Ansicht wird die Formel dafür = $3\dot{Pt}NH^5\ddot{S} + NH^4\ddot{S}$ oder = $3\dot{Pt}AK\ddot{S} + \dot{A}m\ddot{S}$, woraus folgt, dass er eine gepaarte Verbindung von schwefligsaurem Platinoxydul-Ammoniak mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd ist.

Wendet man einen Ueberschuss von schwefligsaurem Ammoniumoxyd und ein längeres Kochen an, so bildet sich ein in Wasser löslicher Körper, welcher durch Alkohol aus der Lösung in Gestalt eines Oels abgeschieden wird, und welcher durch längere Berührung mit dem Alkohol zuerst eine klebrige und darauf feste Masse bildet. Derselbe Körper wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von Platinchlorid so lange mit schwefliger Säure behandelt, bis sie farblos geworden ist, und die Flüssigkeit darauf mit Ammoniak lange Zeit behandelt. Er konnte jedoch nicht so rein erhalten werden, dass er eine constante Zusammensetzung auswies. Zuweilen geschieht es dabei, dass der Alkohol, welchen man zum Fällen des ölähnlichen Körpers anwendet, trübe wird und in der Ruhe eine geringe Portion von einigen äusserst kleinen, weissen Flocken absetzt, deren Zusammensetzung von Peyrone mit der Formel $PtN^2H^7O^2\ddot{S}^2 + NH^4\ddot{S}$ repräsentirt wird, die ich aber richtiger mit der Formel $\dot{Pt}Ak\ddot{S} + 2\dot{A}m\ddot{S}$ auszudrücken glaube.

Behandelt man das in Octaëdern krystallisirende orangegelbe Platinchlorür-Ammoniak[2]) mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd, so wird es viel leichter an-

---

1) Berzelius' Jahresbericht, XXI, 104. XXV, 214.
2) Berzelius' Jahresb. XXV, 288.

gegriffen als das grüne, und es bildet dabei *zwei* weisse Körper, von denen der *eine* einem weissen Mehl ähnlich aussieht, ganz unlöslich in kaltem und höchst schwer löslich in warmem Wasser ist, und sich bei der Analyse eben so zusammengesetzt zeigte, wie der zuerst angeführte, nämlich $= 3\dot{Pt}\,Ak\,\ddot{S} + \dot{Am}\,\ddot{S}$, wovon aber der *zweite* sich sehr leicht in Wasser auflöst und aus dieser Lösung durch Alkohol in Gestalt von öläbnlichen Tropfen niedergeschlagen wird, welche, so lange sie flüssig, durchsichtig sind, die aber beim Uebergange in die feste Form weiss werden mit einem Stich ins Blaue, und nach Peyrone von $Pt\,N^2H^7O^2\ddot{S}^2 + 2\dot{N}H^4\ddot{S}$ ausgemacht werden. Aber zur Uebereinstimmung mit dem ersten Körper repräsentire ich sie durch die Formel $\dot{Pt}\,A\,K\,\ddot{S} + 3\dot{Am}\,\ddot{S}$.

Ein gelbes isomerisches Platinchlorür-Ammoniak kann leicht dargestellt werden, wenn man kaustisches Kali in kleinen Portionen nach einander in eine Lösung von Platinchlorür in kohlensaurem Ammoniak tropft und das Gemisch in einer Temperatur von $+ 13^0$ stehen lässt. Das so direct dargestellte Platinchlorür-Ammoniak ist nicht identisch mit dem durch Reduction dargestellten, sondern es unterscheidet sich davon sowohl physikalisch als auch chemisch. Es löst sich in 33 Theilen Wasser auf, während das letztere 140 Theile Wasser zur Auflösung bedarf. Behandelt man also einen Ueberschuss von dem direct dargestellten Platinchlorür-Ammoniak mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd im Sieden, so verwandelt sich dasselbe in einen weissen, in feinen Nadeln krystallisirenden, fettähnlichen Körper, dessen Zusammensetzungsformel nach Peyrone $= Pt\,N^2H^7O^2\ddot{S}^2 + 2\dot{N}H^4\ddot{S} +$

$\dot{Pt}\,Cl\,NH^3 + \dot{H}$ ist, die aber meiner Ansicht nach $\dot{Pt}\,Ak\,\ddot{S} + 3\dot{A}m\,\ddot{S} + Pt\,Cl\,Ak + \dot{H}$ werden muss. Behandelt man dagegen das durch Reduction dargestellte Platinchlorür-Ammoniak auf dieselbe Weise, so erhält man einen in rhombischen, platten Tafeln krystallisirenden Körper, welcher durchsichtig und farblos ist, und welcher nach Peyrone von $Pt\,N^2\,H^7\,O^3\,S^2 + Pt\,NH^3\,Cl + 2\dot{H}$ ausgemacht wird, wofür aber nach meiner Ansicht die Formel $= \dot{Pt}\,Ak\,\ddot{S} + \dot{A}m\,\ddot{S} + Pt\,Cl\,Ak + 2\dot{H}$ werden muss. Wie es sich mit dem Wasser in den beiden zuletzt angeführten Verbindungen verhalten mag, ist schwer zu sagen, ehe sie genauer untersucht worden sind. Denn es ist allerdings möglich, dass es mit einem Theil des Ammoniaks zu Ammoniumoxyd verbunden darin existiren kann.

Durch Behandlung des direct dargestellten Platinchlorür-Ammoniaks mit einem Ueberschuss von schwefligsaurem Ammoniumoxyd im Sieden bekam Peyrone so verwickelte Producte, dass er sie noch nicht erforschen konnte. Aber beim Behandeln des durch Reduction dargestellten erhielt er ein Salz, welches vollkommen mit Böckmann's $\dot{Pt}\,Ak\,\ddot{S} + \dot{A}m\,\ddot{S}$ übereinstimmt [1].

Die Chlorverbindungen, welche beim Behandeln dieser isomerischen Körper mit Ammoniak erhalten werden, geben durch Behandlung mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd in der Kälte ein prismatisches in vierseitigen Nadeln krystallisirendes Salz, welches durchsichtig ist, sich höchst schwer in kaltem Wasser auflöst und von siedendem Wasser 190 Theile zur

1) Berzelius' Jahresbericht, XXIII, 221.

Auflösung bedarf. Die Zusammensetzung desselben ist nach Peyrone = $Pt NH^5 O \ddot{S} + Pt N^2 H^6 O \ddot{S} + 2\dot{H}$. Aber es ist deutlich nichts anderes als ein Doppelsalz des schwefligsauren Salzes von Reiset's Basis mit schwefligsaurem Platinoxydul-Ammoniak, so dass es, wenn $Pt NH^2 + NH^4$ mit dem Rs ausgedrückt wird, am leichtesten durch die Formel $\dot{R}s \ddot{S} + \dot{P}t Ak \ddot{S} + 2\dot{H}$ ausgedrückt werden kann. Durch Kochen gehen die Chlorüre desselben nach Peyrone's Angabe in Böckmann's Salz über, unter Entwickelung von Ammoniak, wobei jedoch gleichzeitig entweder neue Verbindungen oder Platinoxydul gebildet werden müssen.

Raewsky's Platinbase.

Raewsky [1]) hat die Bemerkung gemacht, dass wenn man das von Magnus entdeckte grüne Platinchlorur-Ammoniak mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure behandelt, kein Salz von Gros' Basis erhalten wird, sondern dagegen zwei neue salpetersaure Salze, von denen das eine ziemlich *leichtlöslich* und das andere *schwerlöslicher* ist.

Das *leichter lösliche Salz*, welches im Anfange gelb ist, wird nach mehreren Umkrystallisationen weiss. Es bildet kleine, glänzende, nadelförmige Prismen, und brennt beim Erhitzen ab, wobei Salmiak und Wasser weggehen, während Platin zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es gelb, und es bildet sich dadurch ein Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen auflöst, wobei zugleich viel Ammoniak weggeht. In der Kälte findet diese Zersetzung nicht statt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es nicht zersetzt, setzt man aber metallisches Kupfer hinzu, so entwickeln sich rothe Dämpfe. Salpetersaures Silberoxyd veranlasst in der Kälte keinen Niederschlag. Raewsky

1) Compt. rend. XXIV, 1151. XXV, 794.

hat für dieses Salz zuletzt die Formel $Pt^2 Cl^2 O^4 N^4 H^{12} + 2\ddot{\ddot{N}}$ angegeben, ohne jedoch dazu die analytischen Resultate specieller mitzutheilen. Ich für mein Theil betrachte die rationelle Zusammensetzung ganz anders. Ausser der Analogie, welche mit Gros' Salzbasis vorhanden ist, die Platinchlorür-Amid gepaart mit Ammoniumoxyd enthält, haben wir nach Kane's und Anderer Untersuchungen Veranlassung zu der Ansicht, dass Platinchlorid dieselben Verbindungen eingehen kann, wie Platinchlorür, und dass es sich auch, wie dieses, mit Ammoniak zu vereinigen im Stande ist. Dadurch erscheint also auch die Annahme nicht gewagt, dass es sich gleichwohl mit Amid paaren könne. Kann ausserdem auch das Platinoxyd mit Amid gepaart werden, so lässt sich die in Frage stehende Verbindung von Raewsky sehr leicht als ein solches Doppelsalz repräsentiren, welches durch die Formel $(Pt\,Cl^2\,NH^2 + NH^4\ddot{\ddot{N}}) + \dot{P}t\,NH^2 + NH^4\ddot{\ddot{N}} = (Pt\,Cl^2\,Ad + \dot{A}m\,\ddot{\ddot{N}}) + (\dot{P}t\,Ad + \dot{A}m\,\ddot{\ddot{N}})$ ausgedrückt wird. Die Verbindung ist also ein Doppelsalz zwischen salpetersaurem Platinchloridamid-Ammoniumoxyd mit salpetersaurem Platinoxydamid-Ammoniumoxyd.

Ein Chlorid von dieser Basis wird erhalten, wenn man das salpetersaure Salz mit Salzsäure behandelt. Es ist weiss und körnig, ziemlich leicht auflöslich in kaltem und sehr leicht löslich in warmem Wasser. Es ist zusammengesetzt nach der Formel $(Pt\,Cl^2\,Ad + Am\,Cl) + (\dot{P}t\,Ad + Am\,Cl)$.

Das *schwerer lösliche salpetersaure Salz* löst sich leichter in warmem Wasser. Raewsky gibt die Zusammensetzung desselben $= Pt^2\,Cl\,O^5\,N^4\,H^{12} + 2\ddot{\ddot{N}}$ an. Werden jedoch diese Elemente mit 2 multiplicirt, so wird die Formel dafür (wenn wir mit Ad ein Ae-

quivalent Amid und mit Am ein Aequivalent Ammonium bezeichnen) $= (\text{Pt}\,\bar{\text{Cl}}^2\,\text{Ad} + \dot{\text{Am}}\,\ddot{\bar{\text{N}}}) + 3(\dot{\text{Pt}}\,\text{Ad} + \dot{\text{Am}}\,\ddot{\bar{\text{N}}})$.

Das *phosphorsaure Salz* von dieser Basis wird durch doppelte Zersetzung mit phosphorsaurem Natron erhalten. Es ist weiss und krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln. Raewsky gibt dafür die Formel $= \text{Pt}\,(\text{Cl}, \text{O})\,\text{O}^4\,\bar{\text{N}}^4\,\bar{\text{H}}^{12} + \dot{\text{H}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\text{P}}}$ an, welche ich umsetze in $(\text{Pt}\,\bar{\text{Cl}}^2\,\text{Ad} + \dot{\text{Am}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\text{P}}} + 2\dot{\text{H}}) + (3\dot{\text{Pt}}\,\text{Ad} + \dot{\text{Am}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\text{P}}})$, welche ausweist, dass das Salz ein saures ist, weil die Phosphorsäure in dem ersten Gliede einem Theil nach durch Wasser als Basis neutralisirt ist.

Das *oxalsaure Salz* ist weiss, körnig-krystallinisch und in Wasser wenig auflöslich. Die Zusammensetzung desselben $= (\text{Pt}\,\bar{\text{Cl}}^2\,\text{Ad} + \dot{\text{Am}}\,\dddot{\bar{\text{C}}}) + 3(\dot{\text{Pt}}\,\text{Ad} + \dot{\text{Am}}\,\dddot{\bar{\text{C}}})$.

Das *kohlensaure Salz* fällt aus etwas concentrirten Lösungen weiss und körnig nieder, aus verdünnten Lösungen dagegen mehr käseähnlich. Von Wasser wird es nur unbedeutend aufgelöst. Die Formel dafür ist $= (\text{Pt}\,\bar{\text{Cl}}^2\,\text{Ad} + \dot{\text{Am}}\,\ddot{\text{C}}) + 2(\dot{\text{Pt}}\,\text{Ad} + \dot{\text{Am}}\,\ddot{\text{C}})$.

Raewsky gibt ferner an, dass wenn man Chlor über die Chlorverbindung der Reiset'schen Base leitet, das Gas absorbirt und dass dadurch die Gros'sche Base gebildet wird. Gleichzeitig soll jedoch dabei auch noch eine andere Verbindung gebildet werden.

Goldhaltiges Glas.

H. Rose[1]) hat einige Mittheilungen über goldhaltiges Glas gemacht. Das Glas war aus 46 Pfund Quarz, 12 Pf. Borax, 12 Pf. Salpeter, 1 Pf. Mennige und 1

1) Poggend. Ann. LXXII, 556.

Pfund arseniger Säure bereitet worden, indem diese Körper vermischt, dann mit der Lösung von 8 Ducaten Gold in Königswasser durchtränkt und nun geschmolzen wurden. Das erhaltene Glas war weiss, aber es wurde beim Erhitzen in atmosphärischer Luft, in Sauerstoffgas oder in Kohlensäuregas rubinroth. Wurde es so stark erhitzt, dass es anfing zu erweichen, so wurde es undurchsichtig und leberfarbig. Rose glaubt, dass das farblose Glas kieselsaures Goldoxydul enthalte, dass das Goldoxydul beim Erhitzen abgeschieden werde und dann das Glas färbe, und er stützt diese Ansicht auf die Uebereinstimmung mit dem Kupferoxydulglase. Das leberbraune Glas enthält seiner Meinung nach metallisches Gold.

Chromsalze.

Peligot[1]) hat mehrere Chromverbindungen dargestellt, welche sowohl Sauerstoff als auch Chlor enthalten. Da diese Arbeit dem Jahre 1846 angehört, so glaube ich sie hier nur anführen zu müssen, wiewohl sie in dem letzten Jahresberichte von Berzelius nicht mitgetheilt worden ist.

Chromoxydul-Salze.

Moberg[2]) hat einige Untersuchungen über gewisse Chromoxydulsalze ausgeführt.

Das *Chromchlorür*, welches von ihm zuerst dargestellt worden ist, hat er auf's Neue analysirt und er hat die Zusammensetzung desselben mit der Formel Cr Єl so übereinstimmend gefunden, dass er derselben weit näher gekommen ist, als Peligot durch seine Analysen. In Betreff der Eigenschaft des Chromchlorürs, die unlösliche Modification des Chromchlorids in die lösliche zu verwandeln, bemerkt Moberg,

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 294.

2) Dissertatio chemica de oxydo chromoso. Helsingforsiae, 1847.

dass mehrere Chlorüre diese Eigenschaft besitzen, namentlich Zinnchlorür, Eisenchlorür, Kupferchlorür. Eben so bemerkt er, dass sowohl das unlösliche Chromchlorid als auch das unlösliche schwefelsaure Chromoxyd leicht aufgelöst werden, wenn man sie mit einer Säure vermischt und ein wenig metallisches Zink hinzusetzt. Er hat das aus Wasser krystallisirte Chromchlorid analysirt und er hat dasselbe nach der Formel $\bar{\mathrm{Cr}}\,\bar{\mathrm{Cl}}^3 + 12\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ zusammengesetzt gefunden. Es schiesst in nadelförmigen Krystallen an. Der blaue Niederschlag, welchen Ammoniak in einer Lösung von Chromchlorür hervorbringt, ist nach Moberg ein basisches Chlorür. Durch Auswaschen mit Wasser kann er nicht von Ammoniak befreit werden. Bei der Aufbewahrung unter Wasser oxydirt er sich langsam mit Entwickelung von Wasserstoffgas. In der Luft wird er grün. Von Salzsäure wird er langsam aufgelöst, in einem verschlossenen Gefässe mit Entwickelung von Wasserstoffgas.

Chromoxydulhydrat wird nicht von Schwefelsäure aufgelöst, und eine Lösung von Chromchlorid wird nicht durch lösliche schwefelsaure Salze gefällt. Schwefligsaures Kali bewirkt einen ziegelrothen Niederschlag in einer Lösung von Chromchlorür; aber dieser Niederschlag wird dann allmälig braun und nachher blaugrün. Diese Verwandlung geschieht in der Luft rascher, und er geht dabei in basisches schwefligsaures Chromoxyd über.

Phosphorsaures Natron und Borax geben in einer Lösung von Chromchlorid blaue Niederschläge, welche sich leicht in Säuren auflösen.

Wird eine Lösung von Chromchlorür im Sieden mit kohlensaurem Kali gefällt, so bekommt man einen rothbraunen Niederschlag, der in einem verschlosse-

nen Gefässe allmälig blaugrün wird. Die Lösung färbt sich dabei gelb und setzt braungelbe, glänzende Krystalle ab, welche, wenn man sie auf Löschpapier legt, in der Luft undurchsichtig und grün werden, ohne dass sie ihren Glanz verlieren. In Wasser werden sie gelb und sie lösen sich dann darin mit gelber Farbe auf, mit Hinterlassung eines blaugrünen Rückstandes. Wird dagegen eine Lösung von Chromchlorür in der Kälte gefällt, so scheidet sich zuweilen ein schwerer gelber Niederschlag ab, zuweilen aber auch ein flockiger und blaugrüner, welcher jedoch auf Kosten des ersteren zu entstehen scheint. Setzt man die gelbe oder braunrothe Lösung dem Zutritt der Luft aus, so nimmt sie eine grüne Farbe an, wobei ein grüner Absatz gebildet wird. Giesst man die Lösung in ein verschlossenes Gefäss, so entwickelt sich Kohlensäure, die Flüssigkeit wird trübe, und es bildet sich der grüne Niederschlag, welcher unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Wasserstoffgas rothbraun wird, wobei er in Peligot's Chromoxydulhydrat überzugehen scheint.

Oxalsaures Kali bewirkt einen graulich blaugrünen Niederschlag, wenn man damit eine Lösung von Chromchlorid vermischt, welcher dem grösseren Theil nach in der tief blaugrünen Flüssigkeit löslich zu sein scheint.

Vermischt man warme Lösungen von essigsaurem Kali und Chromchlorür, so färbt sich die Flüssigkeit im Anfange roth, und beim Erkalten schiesst daraus essigsaures Chromoxydul in schiefen rhombischen Prismen an, welche sich in der Luft in ein grünes, in Wasser lösliches Pulver verwandeln. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und sind nach der Formel $\dot{Cr} C^4 H^3 O^3 + \dot{H}$ zusammengesetzt.

Bernsteinsaures Chromoxydul schlägt sich scharlachroth nieder und ist $= \dot{C}r\, C^4 H^2 O^3 + \dot{H}$.

Benzoesaures Chromoxydul wird als ein graurother Niederschlag erhalten, welcher beim Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei wird und dann $= \dot{C}r\, C^{14} H^5 O^3$ ist.

Ameisensaures Natron färbt die Lösung von Chromchlorür schön blau, und das Gemisch setzt nachher keine Krystalle ab. Vermischt man aber dasselbe über Quecksilber mit ausgekochtem Alkohol so bekommt man einen rothvioletten Niederschlag.

Citronensaures Chromoxydul scheint von allen Chromoxydulsalzen die geringste Beständigkeit zu haben. Der im Anfange entstehende violettrothe Niederschlag löst sich in der Wärme augenblicklich wieder auf, aber in der Kälte langsamer, zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, unter Entwickelung von Kohlensäuregas.

Antimonoxydsalze.

Peligot[1]) hat nun die genaueren Resultate seiner Untersuchungen über die Antimonoxydsalze bekannt gemacht, welche in Berzelius' Jahresberichte XXVII, 196, angezeigt wurden.

Schwefelsaures Antimonoxyd. Behandelt man basisches Antimonchlorid mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich Salzsäuregas, und man erhält ein in nadelförmigen Krystallen angeschossenes Salz, welches nach anhaltendem Austrocknen auf gebranntem Pfeifenthon nach Peligot $= \ddot{S}b\, \ddot{S}^4$ ist, indem er darin fand:

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 283.

	Gefunden		Berechnet
Schwefelsäure	51,9	53,1	51,2
Antimonoxyd	50,2	44,3	48,8
	102,1	97,4.	

Vielleicht wäre es besser gewesen, aus so wenig übereinstimmenden Analysen kein Resultat aufzustellen, welche ausserdem von dem berechneten Resultat sehr abweichen.

Durch Behandlung des Antimonoxyds mit Nordhäuser Schwefelsäure werden kleine glänzende Krystallnadeln erhalten, deren Zusammensetzung Peligot $= \dddot{S}b\, \dddot{S}^2$ angibt, indem er darin fand:

	Gefunden		Berechnet
Schwefelsäure	63,0	64,3	65,6
Antimonoxyd	37,1	35,0	34,4,

wonach das Salz wenig rein gewesen zu sein scheint.

Beim Behandeln dieser Salze mit Wasser bekam Peligot ein Salz $= \dddot{S}b^2 \dddot{S}$.

Peligot gibt ferner an, ein Salz $= \dddot{S}b^2 \dddot{S} + 2\dot{H}$ erhalten zu haben, ohne dass er genauer anführt, wie er es bekam.

Salpetersaures Antimonoxyd soll erhalten werden, wenn man Antimonoxyd kalt in rauchender Salpetersäure auflöst und die Lösung dann mit Wasser vermischt. Die Zusammensetzung soll $= \dddot{S}b^2 \ddot{\ddot{N}}$ sein.

Basisches Antimonchlorid. Wird Antimonchlorid mit kaltem Wasser behandelt, so erhält man nach einigen Tagen eine krystallinische Masse, welche nach dem Auswaschen $= 2\dddot{S}b + Sb\,Cl^3$ ist. Löst man dagegen Antimonoxyd in warmer Salzsäure auf, so bekommt man eine andere Verbindung, welche beim Erkalten in schweren glänzenden Krystallen abgeschie-

den wird, und welche = $5\ddot{S}b + Sb\,Cl^3$ ist, indem Peligot darin fand:

	Gefunden		Berechnet
Antimon	76,5	76,8	77,3
Chlor	11,1	11,4	10,6
Sauerstoff			12,1.

Weinsaures Antimonoxyd krystallisirt in grossen durchsichtigen Prismen, wenn man eine Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure längere Zeit ruhig stehen lässt. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und zerfliesslich. Es wird von $\ddot{S}b + 4C^4H^2O^5 + 8\dot{H}$ ausgemacht. Bei $+ 160^0$ gehen die 8 Atome Wasser daraus weg. Vermischt man die Lösung dieses Salzes mit Alkohol, so wird ein Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen bei $+ 160^0$ von $\ddot{S}b + C^4H^2O^5 + C^4HO^4$ ausgemacht wird, was ausweist, dass in diesem basischeren Salz aus 1 Atom der Weinsäure darin die Elemente von 1 Atom Wasser ausgetreten sind.

Neutrales weinsaures Antimonoxyd-Kali wird nach Knapp's Methode auf die Weise erhalten, dass man Weinsäure zu Brechweinstein setzt. Das Salz ist nach Peligot = $\dot{K}C^4H^2O^5 + \ddot{S}b(C^4H^2O^5)^3 + 8\dot{H}$, so dass es also nach Peligot 1 Atom Wasser mehr enthält, wie Knapp angegeben hätte.

Oxalsaures Antimonoxyd wird immer von $\ddot{S}b\,\bar{C}^3$ ausgemacht, mag es nach irgend einer der folgenden Methoden bereitet worden sein, nämlich 1) durch Auflösen von Antimonoxyd oder basischem Antimonchlorid in Oxalsäure, oder 2) durch Vermischen einer warmen Lösung von oxalsaurem Antimonoxyd-Kali mit Salzsäure, oder 3) durch Vermischen der Lösung desselben Doppelsalzes mit Oxalsäure. Das Salz ist

krystallinisch, in Wasser unlöslich, und wird durch Kochen mit Wasser in Antimonoxyd und in Oxalsäure zersetzt.

Oxalsaures Antimonoxyd-Kali krystallisirt in durchsichtigen Prismen. Seine Formel = $\dot{K}^3 \ddot{C}^4 + \ddot{S}b \ddot{C}^3 + 6\dot{H}$. Peligot fand darin:

	Gefunden				Berechnet
Kohlenstoff	13,7	14,3	14,4	14,0	13,9
Wasserstoff	9,7	9,2	10,1	8,9	9,0
Antimonoxyd	25,7	26,2	24,8	—	25,7
Kali	—	—	—	—	23,5,

wonach der Wassergehalt ziemlich veränderlich zu seyn scheint. Auch soll noch ein anderes Salz mit 8 Atomen Wasser existiren.

Zufolge der Zusammensetzung dieser Salze glaubt sich Peligot zu der Annahme berechtigt, dass das Antimonoxyd ein 1atomiges Oxyd von einem Körper sey, welchen er *Antimonyl* nennt, der durch die Formel $\dot{S}b$ ausgedrückt wird, und welcher die Rolle eines einfachen Körpers spielt. Er entwickelt nach dieser Ansicht für die von ihm analysirten Salze Formeln, welche jedoch, abgesehen von der Absurdität in der aufgestellten Hypothese selbst, mir weit verwickelter zu sein scheinen, wie die oben angeführten. Formeln sind vortrefflich, aber sie setzen doch immer den Umstand voraus, dass jeder chemische Körper durch eigenthümliche Verhältnisse characterisirt ist.

Chemische Analyse. Bestimmung des Stickstoffs.

Peligot [1]) hat die neue Titrirungsmethode auch auf die Bestimmung des Stickstoffgehalts in Verbindungen ausgedehnt, bei welcher man seine Quantität durch Glühen mit Natron-Kalk in Gestalt von Ammoniak ermittelt. Er leitet nämlich das beim Glühen

1) Comptes rend. XXIV, 550.

entwickelte Ammoniak in eine Schwefelsäure, die vorher mit ein wenig Lackmustinctur versetzt worden ist, und deren Stärke man vorher bestimmt hat. Nach beendigter Verbrennung neutralisirt er die nun einem Theil nach gesättigte Schwefelsäure mit einer Lösung von Kalk in Zuckerwasser, deren Stärke ebenfalls vorher untersucht worden ist, und nach der erforderlich gewordenen Quantität von dieser Kalklösung berechnet er den durch Ammoniak nicht gesättigten Theil der Schwefelsäure, wodurch er den dadurch gesättigten Theil und folglich auch die Quantität des Ammoniaks oder Stickstoffs erfährt, welche diesen Theil neutralisirt hatte.

Bineau[1]) scheint sich jedoch schon früher eines ähnlichen Verfahrens bedient zu haben, wobei er aber nicht Schwefelsäure, sondern Salzsäure anzuwenden empfiehlt. Zur Analyse Stickstoff-haltiger Körper empfiehlt Bineau dem zufolge, dass man sie in einer kleinen Retorte mit Kalkhydrat destillirt und dass man das dabei sich entwickelnde Ammoniakgas in ein die Säure enthaltendes Glasrohr leitet, welches in mehrere Knie gebogen ist, wodurch das Ammoniak, gleichwie es mit der Kohlensäure in dem Liebig'schen Kalirohr der Fall ist, vollkommen von der Säure aufgenommen wird.

Für die Fälle, in welchen der Stickstoff gasförmig durch das relative Volum von Stickgas und Kohlensäuregas bestimmt wird, hat Delbrück[2]) eine, wie es scheinen will, wesentliche Verbesserung angegeben, welche darin besteht, dass man bei der Verbrennung mit Kupferoxyd, wobei im Uebrigen alle bei

1) Revue scientifique. XXX, 211.
2) Journ. für pract. Chem. XLI, 177.

diesen Versuchen gewöhnlichen Vorsichtsregeln beobachtet werden, das Verbrennungsrohr vor dem Erhitzen mit Wasserstoffgas füllt. Bei dem darauf folgenden Glühen wird ein wenig Kupferoxyd zu Metall reducirt, aber das Rohr bleibt in Folge der Anfüllung mit Wasserstoffgas frei von atmosphärischer Luft, so dass die entwickelten Gase, welche nur Stickgas und Kohlensäuregas enthalten, aufgesammelt und nach der gewöhnlichen Methode ihrer relativen Volummenge nach bestimmt werden können. Die Brauchbarkeit dieser Methode ist durch Analysen des Caffeins, der Harnsäure und des Indigblau's bestätigt worden.

Salpetersäure bei eudiometrischen Versuchen.

Kolbe[1]) hat die Bemerkung gemacht, dass wenn bei eudiometrischen Versuchen mit brennbaren Gasen, welche zugleich Stickstoff enthalten, die Temperatur durch die Verpuffung zu hoch wird, sich auch der Stickstoff oxydirt. Aber dieses kann vermieden werden, wenn man solche Gase vor der Anstellung des Versuchs mit ihrer 2 bis 3fachen Gewichtsmenge atmosphärischer Luft verdünnt.

Bestimmung der Salpetersäure.

Gossart[2]) gab zuerst eine Methode an, nach welcher man ohne Wägung und also nur durch blosses Messen den Gehalt an Salpetersäure in einem Salz bestimmen konnte. Die Methode gründete sich darauf, dass man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung eines bestimmten Gewichts von einem salpetersauren Salz unter Erwärmen so lange mit einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, bis die Flüssigkeit durch Kaliumeisencyanid kein Eisenoxydulsalz mehr zu erkennen gibt.

Darauf hat jedoch Pelouze[3]) die Methode dahin

1) Journ. für pract. Chem. XL, 123.
2) Compt. rend. XXIV, 21.
3) Daselbst, p. 209.

verbessert, dass man mittelst titrirter Lösungen den Salpetersäure-Gehalt im Salpeter quantitativ bestimmt. Nachdem er durch Versuche erforscht hatte, wie 2 Grammen Eisen nach dem Auflösen in 80 — 100 Grammen Salzsäure 1,216 Grammen Salpeter erfordern, um vollständig oxydirt zu werden, d. h. dass 6 Atome Eisen 1 Atom Salpeter erfordern, schreibt er nun vor, dass man 2 Grammen Klavierdraht in der Wärme in 80 — 100 Grammen Salzsäure bei völligem Abschluss der atmosphärischen Luft in einem Kolben, dessen innerer Raum 150 Cubic Centim. entspricht, auflöst, und die Lösung dann mit 1,2 Grammen Salpeter vermischt. Die anfangs braune Lösung klärt sich dann bald und wird gelb. Man giesst die Flüssigkeit dann in einen andern Kolben von 1 Liter Inhalt, spült den Rest in diesen mit Wasser nach, und bestimmt darauf nach Margueritte's [1]) Methode mit übermangansaurem Kali die Quantität von Eisenoxydul in der Lösung. Auf diese Weise kann man den Gehalt an Salpetersäure in anderen salpetersauren Salzen und in Lösungen bestimmen. Pelouze gibt an, dass die Unsicherheit dieser Methode nicht grösser als 0,2 bis 0,3 von 1 Procent sein soll.

Zu demselben Endzweck bedient sich Crum [2]) einer anderen Methode. Er füllt ein 8 Zoll langes und 1¼ Zoll im Durchmesser haltendes graduirtes Glasrohr mit Quecksilber, kehrt es um und lässt durch das Quecksilber 6 Gran geschmolzenen Salpeter, darauf ungefähr 50 Gran Wasser und zuletzt 125 Gran reine Schwefelsäure darin aufsteigen. Nach ungefähr 2 Stunden hat die durch die Schwefelsäure freige-

1) Berzelius Jahresb. XXVII, 215.
2) Philosoph. Magaz. XXX, 426.

machte Salpetersäure ihrer ganzen Quantität nach Quecksilber unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst. Man bezeichnet nun den Stand der Lösung in dem Rohre und bringt $\frac{3}{4}$ Cub. Zoll von einer warmen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinein, welche alles Stickoxydgas absorbirt, mit Zurücklassung von ein wenig atmosphärischer Luft. Nach der auf diese Weise gefundenen Quantität von Stickoxyd wird der Gehalt an Salpetersäure berechnet. Bei mehreren Versuchen mit reinem Salpeter hat er den Gehalt an Salpetersäure darin als Minimum zu 53,13 und als Maximum 53,73 Procent gefunden, während er nach der Rechnung = 53,36 ist. Diese Methode ist gleichwie die von Pelouze auch zur Analyse von Schiessbaumwolle angewandt worden.

Bestimmung des Schwefels in den niederen Säurestufen desselben.

Da alle Säuren des Schwefels, mit Ausnahme der Dithionsäure, durch ein chlorigsaures Salz zu Schwefelsäure oxydirt werden, so haben Fordos und Gelis[1]) eine titrirte Lösung von einem solchen Salze angewandt, um den Schwefelgehalt in den von ihnen untersuchten niederen Säurestufen des Schwefels zu bestimmen. Das chlorigsaure Salz braucht nicht im geringsten Ueberschuss hinzuzukommen, um allen Schwefel in Schwefelsäure zu oxydiren. Zur Analyse wandten sie nicht mehr als 0,1 Gramm an. Der Geruch nach Chlor gibt dann die geringste Quantität von dem chlorigsauren Salz an, welche im Ueberschuss hinzugekommen ist.

Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts in organischen Verbindungen wendet Heintz[2]) folgende Methode an: er legt den organischen Körper, wie gewöhnlich

---

1) Comptes rend. XXV, 625.
2) Poggend. Ann. LXXI, 145.

bei Verbrennungs-Versuchen in Sauerstoffgas, auf eine Unterlage und das Kupferoxyd in dem vorderen Theil des Rohrs, welches mit einem Will'schen Kugelapparat, der kaustisches Kali enthält, in Verbindung gesetzt worden ist. Während der Operation wird der Schwefel theils zu Schwefelsäure oxydirt, welche mit dem Kupferoxyd in Verbindung tritt und damit zurückgehalten wird, und theils zu schwefliger Säure, welche das Kali aufnimmt. Nach beendigter Operation oxydirt er das schwefligsaure Kali dadurch, dass er es in eine verschlossene Flasche bringt und in dieser mit einer Lösung von chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt. Das Kupferoxyd wird in Salzsäure aufgelöst und sowohl aus dieser als auch aus der Kalilösung wird die Schwefelsäure mit einem Barytsalz niedergeschlagen. Man hat dagegen den Einwurf gemacht [1], dass er dabei den Schwefel unberücksichtigt gelassen habe, welcher in der Asche enthalten sein müsse, wenn der organische Körper eine solche beim Verbrennen zurücklasse. Aber der Schwefelgehalt derselben, welcher sich immer in Gestalt eines schwefelsauren Salzes darin befinden muss, kann leicht auf gewöhnliche Weise besonders bestimmt werden.

Trennung der schwefligen Säure von Kohlensäure.

Persoz [2], welcher früher eine Methode angegeben hatte, um mittelst einer Lösung von jodsaurem Kali ein Gemisch von schwefliger Säure und Kohlensäure zu scheiden, wobei sich Schwefelsäure bildet, die von der Flüssigkeit aufgenommen wird, während die Kohlensäure gasförmig übrig bleibt, hat jetzt die Mittheilung gemacht, dass man dabei eine Correction

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXIV, 404.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 254.

für das Vermögen der Lösung, ihr gleiches Volum Kohlensäuregas zu absorbiren, machen müsse. Er empfiehlt jetzt auch, anstatt der Lösung, sich eines Stärkekleisters zu bedienen, den man an einem Glasstabe befestigt, dann mit jodsaurem Kali überstreut und nun in das Gasgemisch bringt.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Um die Phosphorsäure aus ihren Lösungen auszufällen, schlägt Heintz[1]) vor, die phosphorsauren Salze, so weit sie für sich nicht auflöslich sind, in Essigsäure aufzulösen und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd auszufällen, das gefällte phosphorsaure Bleioxyd mit Schwefelsäure und Alkohol zu zersetzen, und aus der dadurch erhaltenen Lösung die Phosphorsäure durch schwefelsaure Talkerde und Ammoniak niederzuschlagen. Aber Heintz als auch Weber[2]) haben darauf aufmerksam gemacht, dass die Phosphorsäure, wenn sie als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde ausgefällt werden soll, nicht als ᵇPhosphorsäure (Pyrophosphorsäure) vorhanden seyn darf, sondern dass sie, wenn dieses der Fall ist, vorher durch Glühen mit einem Alkali im Ueberschuss in ᶜPhosphorsäure (dreibasische Phosphorsäure) verwandelt werden muss.

Raewsky[3]) schlägt zur Bestimmung der Phosphorsäure vor, dass man zunächst die Basen, deren Verbindungen mit Phosphorsäure in Essigsäure unlöslich sind, abscheidet. Darauf wird ein Gemisch von Eisenalaun und essigsaurem Natron zugesetzt, das dadurch gefällte phosphorsaure Eisenoxyd abfiltrirt, ausgewaschen und in Salzsäure aufgelöst. Die

1) Poggend. Ann. LXXII, 113.
2) Journ. für pract. Chem. XLII, 206.
3) Compt. rend. XXIV, 681.

Lösung wird darauf mit schwefligsaurem Natron vermischt, um das Eisenoxyd in Eisenoxydul zu verwandeln, und dann nach Margueritte's Methode durch eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali die Quantität von Eisenoxydul bestimmt. Da nun nach Raewsky's Angabe in dem ausgefällten phosphorsaurem Eisenoxyd immer 1 Atom Eisenoxyd mit 1 Atom Phosphorsäure verbunden ist, wenn es bei Gegenwart von freier Essigsäure gebildet wird, so folgt daraus, dass 1 Atom Phosphorsäure immer 2 Atomen von dem gefundenen Eisenoxydul entspricht.

Prüfung der Bicarbonate von Alkalien auf neutrales Salz.

Zur Prüfung der Bicarbonate von Alkalien auf neutrales kohlensaures Alkali empfiehlt Chevallier [1]), dass man die Lösung davon mit Stärkezucker versetzt und das Gemisch erwärmt, wobei es dann eine gelbe oder braune Farbe annimmt, wenn neutrales Salz darin vorhanden ist.

Bestimmung des Arseniks in Ochern.

Will [2]) hat seine Methode genauer beschrieben, um die Quantitäten von $\dddot{A}s$, $\ddot{S}n$, $\dddot{S}b$, $\dot{P}b$ und $\dot{C}u$ in den Ochern zu bestimmen, welche sich aus gewissen Quellen absetzen. Er löst den Ocher in Salzsäure auf und setzt der erhitzten Lösung ein wenig schwefligsaures Natron zu, um die Arseniksäure zu arseniger Säure zu reduciren, worauf die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Dabei schlagen sich die angeführten Metalle sämmtlich nieder. Ein Theil dieses Niederschlags wird zur Bestimmung des Schwefels angewandt, und der andere Theil mit Schwefelkalium behandelt, welches Schwefelblei und Schwefelkupfer ungelöst zurücklässt, so dass sie dann auf gewöhnliche Weise mit Schwefelsäure getrennt wer-

1) Journ. für pract. Chem. XL, 191.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 192.

den können. Die Lösung in Schwefelkalium wird mit Salzsäure versetzt, wodurch die gelösten Schwefelmetalle wieder niedergeschlagen werden. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit einem Ueberschuss von Cyankalium erhitzt, wobei sich das Arsenik verflüchtigt, während Zinn und Antimon zurückbleiben. Diese beiden letzteren Metalle werden darauf geschieden und bestimmt, indem man sie nach erforderlichen Behandlungen wiegt und das Antimon davon durch metallisches Zinn niederschlägt.

Quantitative Bestimmung des Arseniks.

Kobell [1]) wendet folgende Methode an, um Arsenik, nachdem es von anderen Körpern als Schwefelarsenik abgeschieden worden ist, quantitativ zu bestimmen. Dieses Schwefelarsenik wird mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure oxydirt, die Lösung bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt, um alle Salpetersäure auszutreiben. Der Rückstand wird nun mit Kali gesättigt, darauf mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure versetzt, eine hinreichende Menge von dünnen Kupferblechen hinein gelegt und damit gekocht. Aus dem Gewichtsverlust wird der Sauerstoffgehalt des Arseniks berechnet.

Scheidung des Arseniks von Antimon.

Ullgren [2]) bedient sich der Methode von Levol, welche in der Bildung von arseniksaurer Ammoniak-Talkerde besteht, um Arsenik von Antimon zu trennen. Ullgren oxydirt die gelösten Metalle mit Chlor, setzt darauf Weinsäure und ein lösliches Talkerdesalz hinzu, und übersättigt dann mit Ammoniak. Dadurch fällt das arseniksaure Talkerdesalz nieder, welches

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 410.
2) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. V, 1.

nach dem Sammeln, Auflösen in Salpetersäure, Verdunsten bis zur Trockne und Erhitzen bis zu + 250° einen Rückstand von $\dot{M}g^2 \ddot{\bar{A}}s$ hinterlässt, welcher in 100 Theilen 73,593 Theile Arseniksäure enthält. Zur Vermeidung einer Reduction der Arseniksäure zu arseniger Säure durch das Erhitzen kann man auch die Lösung der arseniksauren Ammoniak-Talkerde in Salpetersäure bis zur Trockne verdunsten, dem Rückstande eine gewogene Quantität kaustischer Talkerde zusetzen und das Gemisch glühen, indem dann keine Reduction stattfindet.

Zersetzung metallsaurer Metalloxyde.

Um in gewissen Fällen arseniksaure, molybdänsaure, vanadinsaure und phosphorsaure Verbindungen, so wie auch dahin gehörige Mineralien zu zersetzen, wendet R. D. Thomson[1]) Schwefelammonium an, worin sich die Metallsäuren auflösen, mit Zurücklassung der Base.

Bestimmung des Chroms.

Vohl[2]) wendet die Eigenschaft der Chromsäure, mit Oxalsäure Kohlensäure zu entwickeln, an, um in einer Verbindung die Quantität sowohl von Chromsäure als auch von Chromoxyd zu bestimmen. Will man ein chromsaures Salz untersuchen, so vermischt man dieses mit oxalsaurem Ammoniak und mit Schwefelsäure, und nach der entwickelten Quantität von Kohlensäure wird die Menge der Chromsäure berechnet. 1 Atom Chromsäure bildet 3 Atome Kohlensäure. Ist es ein Chromoxydsalz, welches analysirt werden soll, so löst man es zuerst in Wasser auf, setzt so viel kaustisches Kali hinzu, dass der im Anfange gebildete Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, und leitet dann Chlorgas hinein, bis die grüne Farbe in

1) Philos. Magaz. XXXI, 258.
2) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 398.

gelbroth übergangen ist, worauf man die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet und den Rückstand glüht. Dabei wird das gebildete chlorsaure Kali zersetzt und das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt, welche mit dem Kali verbunden bleibt. Enthält eine Verbindung sowohl Chromsäure als auch Chromoxyd, so werden zwei Proben ausgeführt: zuerst wird die Kohlensäure-Quantität bestimmt, welche das Salz für sich entwickelt, und nachher die Menge von Kohlensäure, welche das Salz entwickelt, nachdem alles Chrom in Chromsäure verwandelt worden ist.

Bestimmung des Goldes.

Henry[1]) bedient sich der folgenden Methode, um Gold quantitativ zu bestimmen. Das Stück Metall, welches auf Gold untersucht werden soll, wird in Salpetersäure aufgelöst, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt. Nach dem Auswaschen und Wägen wird es in Königswasser aufgelöst, die Lösung darauf bis fast zur Trockne verdunstet, und nach dem Wiederlösen in Wasser mit der 5 bis 6fachen Gewichtsmenge Kali-Bicarbonat versetzt, wodurch kohlensaures Kupferoxyd niedergeschlagen wird. Dann wird alles in eine Flasche gegossen und mit reinem metallischen Kupfer digerirt, wobei sich das Gold niederschlägt. Darauf wird verdünnte Schwefelsäure im geringen Ueberschuss hinzugesetzt, welche das kohlensaure Kupferoxyd auflöst, mit Zurücklassung des metallischen Kupfers und des Goldes. Zuletzt wird das aufgelöste Kupferoxyd mit einer titrirten Lösung von Kaliumeisencyanür ausgefällt und nach der ausgefällten Quantität Kupfer der Gehalt an Gold berechnet.

Bestimmung des Kupfers.

Jacquelin[2]) hat eine von ihm ausgearbeitete

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 4.
2) Revue scientifique, XXIX, 245.

Methode beschrieben, um mit titrirten Flüssigkeiten einen Gehalt an Kupfer in solchen Fällen zu bestimmen, in welchen Pelouze's Methode[1]) nicht angewandt werden kann. Ohne eine gar zu grosse Weitläufigkeit lässt sich jedoch nur schwierig ein Auszug aus der Abhandlung machen, so dass ich hier nur auf die Original-Abhandlung verweisen kann.

Scheidung des Zinns von Antimon.

H. Rose[2]) scheidet Zinn und Antimon auf folgende Weise von einander: Die Metalle werden mit Salpetersäure bis zur völligen Oxydation behandelt und die Lösung bis zur Trockne verdunstet. Die trockne Masse wird im Silbertiegel mit einem Ueberschuss von Natronhydrat geschmolzen und die Masse in der Wärme mit Wasser behandelt, wobei antimonsaures Natron ungelöst zurückbleibt. Das Ungelöste wird noch einige Male mit neuem Wasser behandelt, die Lösungen werden abfiltrirt, das Ungelöste dabei aber nicht auf ein Filtrum genommen. Will dabei das antimonsaure Natron mit durch das Filtrum gehen, so setzt man etwas kohlensaures Natron zu, wodurch jenes Mitfolgen verhindert wird. Darauf wird das antimonsaure Natron in einem Gemisch von Salzsäure und Weinsäure aufgelöst, was leicht stattfindet, das Antimon aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, und das erhaltene Schwefelantimon so lange in Wasserstoffgas erhitzt, bis es nichts mehr an Gewicht verliert, wobei nun metallisches Antimon zurückbleibt. Die Lösung des zinnsauren Natrons wird mit Salzsäure im geringen Ueberschuss versetzt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, wobei sich Schwefelzinn niederschlägt, welches nach dem Aus-

1) Berzelius' Jahresb. XXVII, 217.
2) Poggend. Ann. LXXI, 301.

waschen, am besten noch feucht, in einen Porcellantiegel gebracht und darin bei gelinder Temperatur geröstet wird, bis davon nur noch Zinnoxyd übrig ist, welches gewogen wird.

Scheidung von Nickel und Kobalt.

H. Rose[1]) hat Liebig's Scheidungsmethode von Nickel und Kobalt durch Cyankalium geprüft und hat gefunden, dass sie von allen bis jetzt bekannt gewordenen die beste Methode zur Scheidung dieser Metalle ist. Da sie aber dennoch Vieles zu wünschen übrig lässt, so hat er eine andere ausgedacht und in folgender Art ausgeführt:

Die Lösung der Metalle in Salzsäure wird mit einer hinreichenden Quantität freier Säure versetzt, dann mit vielem Wasser verdünnt und Chlorgas bis zur völligen Sättigung hineingeleitet. Darauf wird unter Umschütteln kohlensaurer Baryt bis zu einem Ueberschuss hinzugesetzt, wodurch sich Kobaltsesquioxyd niederschlägt, wenn man die Flüssigkeit gut durchschüttelt und 24 Stunden lang ruhig stehen lässt. Es hat sich dann ein Gemisch von dem Sesquioxyd mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt darin abgesetzt. Man löst dieses Gemisch in Salzsäure auf, fällt aus der Lösung den Baryt durch Schwefelsäure und, nach dem Abfiltriren des Baryts, den Gehalt an Kobalt durch kaustisches Kali. Das abgeschiedene Kobaltoxyd wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, in Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Das Nickeloxyd wird ebenfalls nach vorhergegangener Abscheidung des Baryts aus der Lösung durch Schwefelsäure mit kaustischem Kali niedergeschlagen. Auf dieselbe Weise scheidet Rose auch Kobalt von Mangan.

Scheidung des Mangans von Kobalt.

Strecker[2]) hat die von Barreswill angege-

1) Poggend. Ann. LXXI, 543.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 219.

bene Methode [1]) zur Scheidung des Mangans von Kobalt geprüft, und hat gefunden, dass sie nicht anwendbar ist.

Ozon, ein Reagens auf Mangansalze.

Schönbein [2]) hat gezeigt, dass Ozon ein sehr empfindliches Reagens auf Manganoxydulsalze ist, welche, mit Ausnahme von Bleisalzen, die einzigen Salze sind, welche durch das Ozon braun gefärbt werden, davon abhängig, dass Superoxyd gebildet wird, was nicht der Fall ist, weder mit Nickelsalzen noch mit Kobaltsalzen. Wenn man 200 Theile schwefelsaures Zinkoxyd mit 1 Theil schwefelsaurem Manganoxydul vermischt, das Gemisch in 2000 Theilen Wasser auflöst und mit dieser Lösung einen Papierstreifen durchtränkt, so nimmt dieser in einer Ozon enthaltenden Luft nach 12 Minuten eine deutliche braune Farbe an. Wendet man dagegen 1 Theil $\dot{Mn}\dddot{S}$ auf 1000 Theile $\dot{Zn}\dddot{S}$ an, welche zusammen in 10000 Theilen Wasser aufgelöst werden, so erhält man eine Lösung, welche, wenn man Papierstreifen damit tränkt und diese in eine Ozon-haltige Luft bringt, zwar auch eine braune Färbung veranlasst, die aber dazu eine längere Zeit bedarf. Da das Mangansuperoxyd nach Schönbein [3]) am leichtesten durch schweflige Säure oder salpetrige Säure zu Oxydul reducirt wird, so kann man ein durch Ozon in Folge der Bildung von Mangansuperoxyd gebräuntes Papier mit jenen Säuren fast augenblicklich wieder farblos machen, und dadurch zwei, sich einander controlirende Prüfungen auf vorhandenes Mangan erhalten.

Prüfung der Pottasche auf Soda.

Pagenstecher [4]) prüft Pottasche auf darin vor-

1) Berzelius' Jahresbericht, XXVII, 214.
2) Poggend. Ann. LXXII, 466.
3) Daselbst, S. 457.
4) Journ. für pract. Chemie, XLII, 137.

handene Soda dadurch, dass er sie mit Schwefelsäure in ein neutrales schwefelsaures Salz verwandelt und ein bestimmtes Gewicht von diesem Salz mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali mehrere Male nach einander auswäscht. Dann wiegt er das Ungelöste, zuerst in noch feuchtem Zustande und darauf nach dem Trocknen bei + 100°. Der Gewichts-Unterschied gibt die Quantität des verdunsteten Wassers an und folglich auch (da die Löslichkeit des schwefelsauren Kali's in Wasser bekannt ist) die Quantität von dem schwefelsaurem Kali, welche in dem verdunsteten Wasser vorhanden war, und welche von dem nach dem Trocknen gefundenen Gewicht abgezogen werden muss. Ist dann das gefundene Gewicht geringer, als das vor dem Waschen, so enthielt das Salz auch schwefelsaures Natron, welches von dem mit schwefelsaurem Kali gesättigtem Wasser aufgelöst worden ist.

Analyse der schwefelsauren Thonerde für Fabrikanten.

Jäcquelin[1]) hat eine neue Methode beschrieben, wie man durch Anwendung von bloss titrirten Lösungen verschiedener Fällungsmittel mehrere von den verunreinigenden Stoffen, welche in der im Handel vorkommenden schwefelsauren Thonerde enthalten sind, mit ziemlicher Genauigkeit quantitativ bestimmen kann. Es ist jedoch dazu erforderlich, dass man sich vorher durch eine qualitative Prüfung über die fremden Einmengungen Kenntniss verschafft hat. Die Anwendung dieser Methode kann grossen Nutzen für solche Fabriken haben, in welchen die Prüfung des in Rede stehenden Salzes häufig erforderlich ist, so dass die genauere Beschreibung derselben mehr der angewandten als der theoretischen Chemie angehört.

1) Revue scientifique. XXIX, 279.

Bestimmung der Asche.

H. Rose [1]) und Heintz [2]) haben die von ihnen angewandten Methoden genauer beschrieben, um die Quantität von Asche zu bestimmen, welche ein organischer Körper beim Verbrennen zurücklässt, und um dieselbe zu analysiren.

Alexander's Hydrometer.

Alexander [3]) hat ein von ihm zum praktischen Gebrauch wohl ausgedachtes Instrument beschrieben, welches er *Hydrometer* nennt, um damit das specifische Gewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen. Es gründet sich auf das Princip, dass die Höhen von Flüssigkeiten in zwei mit einander communicirenden Röhren in einem umgekehrten Verhältnisse zu einander stehen, wie die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten. Instrumente, welche sich auf dasselbe Princip stützen und zu demselben Endzweck dienen, besitzen wir bereits schon, aber nicht von so praktischer Construction. Da man bei dem Gebrauch dieses Instruments nicht so grosse Quantitäten von Flüssigkeiten nöthig hat, welche sonst zur Bestimmung der specif. Gewichte in anderer Art davon erforderlich werden, so scheint es in Zukunft eine ziemlich anwendbare Geräthschaft für chemische Laboratorien zu werden. Als Probe der Zweckmässigkeit hat Alexander mehrere mit diesem Instrument bestimmte specifische Gewichte mitgetheilt, die alle sehr gut mit denen übereinstimmen, welche durch andere gute Methoden gefunden worden sind. Ausserdem besitzt das Instrument den Vortheil, dass ein Versuch damit in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden kann, und dass man während der Ausführung des Versuchs

1) Poggend. Ann. LXX, 449.
2) Daselbst, LXXII, 113.
3) Daselbst, LXX, 137.

mehrere, einander sich controlirende Bestimmungen machen kann.

Hare's Knallgas-Gebläse.

Hare[1]) hat eine Beschreibung des von ihm construirten Knallgas-Gebläses mitgetheilt, mit dem man in kurzer Zeit bedeutende Quantitäten von Rhodium, Iridium, Osmium-Iridium und Platin schmelzen kann. Das Instrument ist ziemlich complicirt, und es kann eine genügende Darstellung der Zusammensetzung desselben nicht ohne Figuren gemacht werden.

Wallmark's Goniometer.

Wallmark[2]) hat ein von ihm erfundenes Goniometer beschrieben. Ich beschränke mich hier nur auf die Mittheilung der Momente, worin sich dieses Goniometer hauptsächlich von anderen unterscheidet, welche auf dasselbe Princip gegründet sind, wie z. B. das von Wollaston etc.

1. Mit Wallmark's Goniometer kann die richtige Einstellung des Krystalls ohne Suchen verrichtet werden. Man bringt einen kleinen schwarzen Spiegel (welcher bekanntlich zuerst von Kupfer angewandt wurde) in die Richtung, dass das reflectirte Bild der Mire mit dem Fadenkreuz des Fernrohrs zusammen fällt. Darauf wird dieser kleine Spiegel unter dem unverrückten Rohre weggezogen, und an die Stelle desselben der Krystall unter das Rohr gebracht, und zwar mittelst zwei Schrauben in die Lage, dass eine von den in Frage stehenden Ebenen nun die Mire in Coïncidenz mit dem Fadenkreuz reflectirt. Diese Krystallebene ist dann parallel mit dem Spiegel. Nun wird die andere Ebene durch Drehung eines

---

1) Americ. Journ. of Science and Arts, second Series. Vol. IV.

2) Öfvers. af K. V. Akad. Förhandl. IV, 162.

Zapfens, dessen Axe immer vollkommen winkelrecht gegen den Spiegel und demnach auch gegen die erstere Krystallebene ist, eingestellt, so dass sie also nur parallel mit sich selbst gedreht und daher nicht verrückt wird, während man die zweite Ebene einstellt. Dadurch kann die Einstellung des Krystalls, welche sonst und besonders bei sehr kleinen Krystallen eine sehr zeitraubende Arbeit ist, sehr rasch und mit der grössten Genauigkeit ausgeführt werden.

2. Zur Vermeidung der Parallaxe, welche entsteht, wenn die Kante des Krystalls nicht in die Richtung der Axe des Instruments fällt, lässt Wallmark das Licht von der Mire, welche er an einem Fenster befestigt hat, durch eine an dem Instrumente angebrachte Glaslinse gehen, oder durch ein System von Linsen, deren Brennweite dem Abstande der Linse von der Mire gleich ist, und er lässt die nun parallelen Strahlen von dem Krystall reflectiren.

3. Um hinreichendes Licht von sehr kleinen Krystallen zu erhalten, oder auch von grösseren aber unvollkommenen Krystallen, welche häufig aus matten Theilen bestehen, mit hier und da vorhandenen sehr kleinen, mit dem Auge nicht unterscheidbaren, unter sich parallelen Ebenen, hat Wallmark eine eigne Art von Verkleinerungs-Fernröhren erfunden, womit die Winckelmessung an solchen Krystallen ein ohne Vergleich genaueres Resultat gibt, wie mit gewöhnlichen oder mit dem blossen Auge.

4. Dieses Goniometer ist auch zu verschiedenen Licht-Polarisations- und anderen optischen Versuchen anwendbar.

Wallmark[1]) hat auch ein von ihm erfundenes Gasometer von folgender Einrichtung beschrieben: Ein mit dem Boden nach oben gekehrtes cylindrisches Glasgefäss ist mit dem unteren Ende auf eine Bricke festgekittet, welche den obersten Theil eines Dreifusses von Eisen ausmacht. Durch die Mitte des Bodens von dem Glascylinder, welcher jetzt die obere Spitze des letzteren ausmacht, ist ein Loch gebohrt und in dieses ein graduirtes, inwendig kalibrirtes und an beiden Enden offenes Glasrohr eingekittet, welches ich hier das Centralrohr nennen will, und dessen oberes Ende ein Stück aus dem Boden des Cylinders hervorsteht, während das untere Ende fast aber nicht völlig bis auf die Bricke des Dreifusses hinabreicht. Durch diesen Dreifuss geht ein längliches tiefes Loch oder Schacht unter oder als Fortsetzung der Centralröhre. An der Seite des Schachts am Fusse und unter der Bricke sitzt ein durchbohrter Zapfen, worauf ein eisernes Rohr angebracht ist mit einem daran und winkelrecht dagegen eingekitteten Glasrohr, am oberen Ende versehen mit einem Krahn und einem kleinen Trichter, welches mittelst eines Kanals mit dem Schachte in Verbindung steht, in welche Neigung man das Seitenrohr stellen muss, ähnlich der Mohr'schen Gasflasche. Wird nun Quecksilber in den Trichter gegossen und der Krahn geöffnet, so rinnt es durch dieses Seitenrohr hinab in den Schacht, füllt diesen an, steigt darauf in dem Cylinder und dem Centralrohre auf, so dass dadurch das Gas in dem Cylinder comprimirt wird, wenn der Winckelkrahn, welcher ebenfalls in den nach oben gerichteten Boden des Cylinders eingekittet worden,

Wallmark's Gasometer.

1) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förhandl. IV, 153.

verschlossen ist. Wird dagegen dieser Krahn geöffnet, so tritt dadurch das Gas aus, und das Quecksilber sinkt in dem Centralrohr bis zu derselben Höhe, wie die im Cylinder. Um den Apparat mit Quecksilber zu füllen, wird jener Krahn offen gehalten und das Quecksilber durch den Trichter eingegossen, bis sowohl der Schacht als auch der Cylinder und die Centralröhre damit angefüllt ist und dasselbe durch den Winkelkrahn anfängt auszufliessen, worauf man diesen verschliesst. Will man darauf den Cylinder mit Gas anfüllen, so bringt man die Gasquelle mit dem geöffneten Winkelkrahn in Verbindung, neigt das Seitenrohr so, dass das Quecksilber aus diesem ausfliesst. Das Quecksilber wird dabei in dem Cylinder durch Gas ersetzt, welches durch den Winkelkrahn hineinströmt. Nachdem man dann entweder das Quecksilber im Innern der Centralröhre bis zu derselben Höhe wie in dem Cylinder gebracht oder den Höhen-Unterschied desselben in beiden beobachtet hat, so erhält man das Volum des in Frage stehenden Gases durch Messen des Volums von dem ausgeflossenen Quecksilber, wovon man den Theil abzieht, welcher aus der Centralröhre hinzugekommen ist. Natürlich sind dann noch gehörige Correctionen für die Temperatur und die Elasticität des Gases zu machen. Die Temperatur wird mit einem kleinen Thermometer bestimmt, welcher in den nach oben gerichteten Boden des Cylinders eingekittet worden ist. Die Elasticität bestimmt man am besten mit einem Barometer oder in Ermangelung desselben durch mehrere Beobachtungen verschiedener Quecksilberstände in der Centralröhre.

Soll ein Gas aus einem hineingebrachten Gasgemisch absorbirt werden, so führt man einen gabel-

förmig gebogenen Eisendraht, an dessen kürzerem Ende in einer Art Korb oder Zange ein Cylinder von dem absorbirenden Stoff befestigt ist, z. B. von kaustischem Kali zur Absorption für Kohlensäuregas, durch die Centralröhre hinab bis in den Schacht, so dass das Kali unter dem unteren Rande der Centralröhre seitwärts geschoben werden kann, und das Kali beim Aufziehen des Drahts über dem Quecksilber in dem Cylinder in das Gasgemisch gelangt. Während der Absorption wird durch das Seitenrohr eine entsprechende Quantität Quecksilber nachgefüllt und nach beendigter Absorption wird das Kali wieder zurückgeschoben und herausgezogen. Das Quecksilber in der Centralröhre und in dem Cylinder wird dann wieder in dasselbe Niveau gebracht, das Barometer und Thermometer abgelesen, und man weiss dann nach dem Volum des ausgeflossenen Quecksilbers, wie viel das absorbirte Kohlensäuregas beträgt.

Dieser Apparat bietet unter anderen den Vortheil dar, dass man bei einer einzigen organischen Analyse die Quantität sowohl von Kohlenstoff als auch Stickstoff erfahren kann. Es leidet keinen Zweifel, dass dieser Apparat bei Gas-Analysen alle die Genauigkeit geben kann, welche verlangt wird, wobei er ausserdem den Vortheil hat, dass er sehr transportabel ist und dass er für gewöhnliche Zwecke nicht mehr als 20 Pfund Quecksilber bedarf. Ausser als Gasometer ist dieser Apparat auch anwendbar als Mess-Apparat für die Elasticität der Dämpfe, als Hygrometer, als Differential-Thermometer u. s. w.

Wallmark hat mir nachher primitiv mitgetheilt, dass er bei Gas-Analysen durch *Detonation* das Gas aus dem Apparate in ein oder mehrere besondere, mit Quecksilber gesperrte Verbrennungsröhren treten

lasse und das nach der Verbrennung übrig bleibende Gas in den Apparat wieder zurückbringe, um es dann in der angeführten Art darin zu messen. Daher ist dieser Apparat auch als Gas-Transporteur anwendbar

Warren de la Rue's Kugelapparat zum Absorbiren von Ammoniak.

Warren de la Rue[1]) hat eine kleine Veränderung in der Construction des Glasapparats gemacht, dessen man sich zur Absorption des Ammoniaks bedient hat, wenn man nach Will's und Varrentrapp's Methode beim Verbrennen stickstoffhaltiger Körper den Stickstoff als Ammoniak bestimmt.

Regnault's und Reiset's Eudiometer.

So viel man aus bereits publicirten 2 kleineren Aufsätzen ersehen kann, will es scheinen, dass Regnault und Reiset einen eudiometrischen Apparat construirt haben, mit dem man, durch Messen der Gase und deren Behandlung mit chemischen Agentien, sowohl die atmosphärische Luft als auch die beim Athmen angewandte Luft und mehrere andere Gas-Gemische analysiren kann, mit einer Sicherheit, dass die Resultate nicht mehr als um 3 bis 4 Zehntausendtheile variiren. Eine Zeichnung dieses Apparats ist jedoch noch nicht mitgetheilt worden, gleichwie auch nicht eine vollständigere Beschreibung desselben.

Poumarede's Apparat.

Poumarede[3]) hat, jedoch ohne Zeichnung, einen Apparat beschrieben, mittelst dessen man durch Wägen sehr rasch die Quantitäten von Wasser und von Kohlensäure bestimmen kann, welche beim Athmen in einer bestimmten Zeit hervorgebracht werden, und mit dem man auch unter Wasser leben kann.

---

1) Philosophic. Magaz. XXX, 156.
2) Compt. rend. XXV, 928. 960.
3) Daselbst, XXV, 254.

Pflanzenchemie.

Persoz[1]) hat einige Untersuchungen bekannt gemacht, welche von ihm über die Vegetation, besonders in Bezug auf die Behandlung von Hortensien und Weinreben angestellt worden sind. Das Resultat derselben ist jedoch kein anderes, als dass Hortensien sich weit besser entwickeln und fortkommen in einer Erde, welche mit gebrannten Knochen, Salpetersäure und phosphorsaurem Kali vermischt worden ist, und dass dasselbe bei der Weinrebe stattfindet, wenn die Erde, worin sie wächst, mit kieselsaurem und phosphorsaurem Kali und Kalk vermischt worden ist, als wenn diese Pflanzen in einer mit jenen Stoffen nicht gemengten Erde wachsen gelassen werden. Im Uebrigen geht Persoz in einige Raisonnements ein, wie man auf eine Menge von Angaben kein Vertrauen setzen und daraus auch keine zuverlässige Schlüsse ziehen kann, welche darauf hinausgehen, die Schädlichkeit gewisser Stoffe, besonders der Ammoniaksalze zu beweisen, wenn man sie zur Entwickelung des Pflanzenlebens anwendet, indem die Versuche häufig unter solchen Umständen angestellt worden seyen, welche nothwendig mit der Natur der Pflanze, die für die Untersuchung gewählt wurde, im Widerspruche stehen mussten.

Vegetation. Versuche von Persoz.

1) Compt. rend. XXIV, 559.

Versuche von Polsdorff.

Polsdorff[1]) hat einige Untersuchungen im kleineren Maasstabe angestellt, theils mit künstlich bereiteter Erde in einem abgeschlossenen Raume, und theils mit Gartenerde im Freien, wobei er in beiden Fällen die Erde mit künstlich gemachten Zusätzen vermischte und die Resultate mit denen verglich, welche mit ungemengter Erde erhalten wurden, um dadurch Aufklärungen über das Fortkommen und die Ernährung der Pflanzen zu gewinnen. Die Versuche wurden in 8 hölzernen Kasten von 1,5 Fuss Höhe und 3 Quadratfuss Umfang in der Oberfläche angestellt. Nr. 1 wurde mit gewöhnlicher Gartenerde gefüllt und die übrigen zu $\frac{1}{8}$ mit grösseren Stücken von Ziegelsteinen, darauf als zweite Schicht mit $\frac{1}{8}$ kleineren Ziegelsteinstücken, und nun als oberste Schicht mit $\frac{1}{8}$ feinem Ziegelmehl. Darauf bereitete er sich künstlichen Mineraldünger, bestehend A: aus kieselsaurem Natron-Kali, dargestellt durch Zusammenschmelzen von Pottasche, Soda und Sand in dem Verhältnisse, dass der Sauerstoff der Basen $\frac{1}{8}$ von denen der Kieselsäure entsprach; B: aus kohlensaurem Kali-Kalk, bereitet durch Zusammenschmelzen von 2,5 Theilen Kreide mit 1 Theil Pottasche; C: aus phosphorsaurem Kali-Natron-Kalk, erhalten durch Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile von Pottasche, Soda und Knochen; D: aus Knochenmehl; und E: aus Gyps. Dem hölzernen Kasten Nr. 2 wurden auf jeden Quadratfuss 2 Loth Mineraldünger zugesetzt, welcher aus 6 Theilen von A, 6 Th. von B, 1 Th. von C, 1 Th. von D und 2 Th. von E zusammengesetzt worden war. Nr. 3 wurde eben so gedüngt wie Nr. 2, aber es wurde auf jeden Quadratfuss noch 1 Loth phosphorsaure

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 180.

Ammoniak-Talkerde hinzugefügt. Nr. 4 wurde auf jedem Quadratfuss mit 2 Loth von einer Asche vermischt, welche durch Verbrennung von flüssigen und festen Menschen-Excrementen erhalten worden war. Nr. 5 wurde mit lufttrocknem Menschenharn und Koth in dem Verhältnisse gedüngt, dass die Quantität davon auf dem Quadratfuss der Asche in Nr. 4 entsprach. Nr. 6 wurde auf dem Quadratfuss mit 2 Loth von der Asche gedüngt, welche beim Verbrennen der ganzen Gerstenpflanze erhalten wird. Nr. 7 wurde mit Pulver der ganzen Gerstenpflanze in einem solchen Verhältnisse gedüngt, dass jeder Quadratfuss eine Quantität davon bekam, welche der Asche in Nr. 6 entsprach. Nr. 8 wurde eben so gedüngt, wie Nr. 2, aber während die vorhergehenden Kasten im Laufe der Versuche mit Regenwasser begossen wurden, wurde Nr. 8 mit einer Lösung von torfsaurem Ammoniak in 1000 Theilen Wasser begossen. Die Besamung geschah mit 72 Gerstenkörnern, aber von den jungen Pflanzen wurden nachher so viele ausgezogen, dass auf jedem Quadratfuss 12 Stück übrig blieben. Die Besamung der 8 Kasten wurde gleichzeitig ausgeführt und diese dann alle neben einander gestellt. Nr. 1 diente zur Vergleichung für die anderen. Hierbei bekam er:

Nummer der Kasten.	Normalzeit der Keimung.	Normalzeit der Blüthe.	Vegetative Thätigkeit für die Samenbildung.	Vegetative Thätigkeit für die Halmbildung.	Körner-Ertrag.	Stroh-Ertrag.	Normalgewicht eines Samenkorns.	Bestandtheile der Samen in Procenten.
1	5 — 7 Tage.	48–50 Tage.	100	100	100	100	$\frac{76}{100}$ Gran.	
2	8 Tage später.	14 Tage später.	42	95	78	103	$\frac{62}{100}$ Gran.	Wasser 16.0 Hülsen 14.5 Stickstofffr. Körp. 53.9 Stickstoffh. Korp. 13.0 Asche 2.6
3	13 Tage später.	13 Tage später.	42	110	90	110	$\frac{62}{100}$ Gran.	Wasser 15,0 Hülsen 14,5 Stickstofffr. Körp. 58,5 Stickstoffh. Körp. 9,0 Asche 3,0
4	4 Tage später.	5 Tage später.	42	95	86	101	$\frac{69}{100}$ Gran.	
5	11 Tage später.	27 Tage später.	87	131	135	154	$\frac{79}{100}$ Gran.	Wasser 14,00 Hülsen 12,50 Stickstofffr. Körp. 62,75 Stickstoffh. Körp. 8,25 Asche 2,5
6	5 Tage später.	4 Tage später.	30	100	90	114	$\frac{63}{100}$ Gran.	
7	4 Tage später.	4 Tage später.	42	105	95	117	$\frac{70}{100}$ Gran.	
8	6 Tage später.	19 Tage später.	50	105	79	112	$\frac{57}{100}$ Gran.	

Ungeachtet Polsdorff einräumt, dass Ziegelmehl nicht die Eigenschaften besitzt, welche ein Boden für die Gerste haben muss, indem es zu sehr zusammensintert und dadurch den Abfluss des Wassers verhindert, so glaubt er doch aus den angestellten Versuchen folgende Schlüsse ziehen zu können:

1. Dass die Gerste in einem rein unorganischen Boden, welcher die Bestandtheile der Asche enthält, sich vollkommen ausbilden kann.

2. Dass ihre organischen Stoffe, welche während

der Vegetation gebildet werden, aus der Atmosphäre abstammen.

3. Dass die Entstehung und Anhäufung von stickstoffhaltigen Materien, (Proteinkörpern), im Widerspruch mit einer ziemlich allgemein verbreiteten Annahme, nicht abhängig ist von dem Gehalte der stickstoffhaltigen Körper, welche sich im Boden befinden, dass es vielmehr den Anschein gewinnt, eine relative Vermehrung der stickstofffreien Substanzen anzunehmen.

4. Dass die verschiedenen Formen des Mineraldüngers verschiedene Erndte-Resultate hervorzubringen im Stande sind, den Vegetationsprocess also heben und senken können, wir aber der Kenntniss der geeignetsten Form zur Zeit noch völlig baar sind.

5. Dass das hochgepriesene humussaure Ammoniak keinen bedeutenden Einfluss auf den besseren Vegetationsprocess der Gerste ausübt.

6. Dass der Dünger in Form thierischer Excremente einen bedeutend höheren Ertrag liefert, als Dünger in Form der Asche.

7. Dass ein grösserer Wassergehalt der Körner einen grösseren Gehalt an stickstoffhaltiger Materie anzudeuten scheint.

8. Dass ein grösseres specifisches Gewicht der Körner einem grösseren Gehalt an stickstofffreien Körpern zu entsprechen scheint.

Um die Frage: kann der Ertrag einer Gerstenerndte durch eine Mineraldüngung nach Liebig'schen Principien bedeutend erhöht werden? beantworten zu können, so hat Polsdorff vier Versuche unter freiem Himmel angestellt, jeden auf einer Fläche von 13,5 Quadratfuss. Der Boden war ein reicher Sandboden, welcher sonst wenig Humus enthielt. Die Fläche Nr. 1 wurde nicht gedüngt und diente zur Vergleichung

mit den anderen. Die Besamung geschah eben so, wie bei dem Kasten Nr. 1 der vorhin angeführten Versuche. Nr. 2 bekam auf den Quadratfuss 1,5 Loth von dem Dünger, welcher bei der vorhergehenden Versuchsreihe bei dem Holzkasten Nr. 2 angewandt und erwähnt worden ist, und ausserdem 0,75 Loth phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde auf den Quadratfuss. Nr. 3 wurde auf jedem Quadratfuss mit 0,75 Loth phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde gedüngt. Nr. 4 erhielt 1,5 Loth Ammoniak-freien Mineraldünger, gleichwie bei dem oben angeführten Versuch mit dem Holzkasten Nr. 2. Bei allen 4 Versuchen war die Zeit des Keimens = 7, die der Blüthe = 50 und die der Reife = 93 Tage.

Nummer der Fläche.	Erhaltene Körner.	Erhaltenes Stroh.	Summe der Körner und des Strohs.
1	1,25 Pfund	2,00 Pf.	3,25 Pf.
2	1,50 „	1,75 „	3,25 „
3	1,25 „	1,50 „	2,75 „
4	1,00 „	1,25 „	2,25 „

Bei diesen Versuchen zeigte es sich also, dass der gemengte Mineraldünger in der Fläche Nr. 2 um 20 Procent mehr Körner gab, als in Nr. 1, dass die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, wenn man sie allein anwendet, keinen Einfluss auf die Samenbildung ausübt, aber nachtheilig auf die Strohbildung einwirkt, und dass der Ammoniak-freie Mineraldünger hemmend für die Vegetation ist.

Nothwendigkeit einer geeigneten Form für den Mineraldünger.

Liebig [1]) hat diesem Aufsatz von Polsdorff einige Bemerkungen hinzugefügt, wobei er von dem Princip ausgeht, dass die Pflanzen ihren ganzen Kohlenstoff und Stickstoff aus der Atmosphäre nehmen, aber die übrigen Bestandtheile aus der Erde, und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 194.

demnach der Ansicht ist, dass auch eine besondere Rücksicht auf die Form genommen werden müsse, in welcher den Pflanzen die unorganischen Bestandtheile zur Aufnahme dargeboten werden. Denn eben so, wie ein Stoff als Nahrungsmittel begehrt wird und nützlich ist, wenn man ihn in einer gewissen Form verzehrt, aber untauglich ist und schädlich wird, wenn man ihn in einer anderen Form geniesst, verhält es sich auch mit den Düngerarten für Pflanzen, was durch mehrere Untersuchungen seine Bestätigung findet. Dass die thierischen Excremente die unorganischen Bestandtheile in der für die Pflanzen vortheilhaftesten Form enthalten, räumt er allerdings ein, aber er glaubt auch, dass es für die Gegenwart nur ein Mangel an unseren Kenntnissen sei, wenn wir sie nicht in der besten Form ersetzen können. Dass jedoch Silicate, welche durch Schmelzen hervorgebracht worden sind, nicht die Silicate ersetzen können, welche im verrotteten Stroh enthalten sind, findet er sehr natürlich. Im Uebrigen bestreitet Liebig keineswegs die Nothwendigkeit organischer Körper in der Erde für die Entwickelung der Pflanzen, weil durch Verwesung derselben Ammoniak und Kohlensäure entstehen, welche für die Pflanzen eine besondere Wichtigkeit haben. Er erwähnt auch, wie er dadurch, dass er thierischen Dünger mit kleinen Quantitäten Sägespänen versetzte und dann damit einen sehr unfruchtbaren Boden düngte, einen mehrfach grösseren Ertrag bekommen habe, als wenn der Boden nur allein mit thierischem Dünger versehen gewesen war. Die Ursache davon liegt seiner Ansicht nach hauptsächlich in der Löslichkeit der phosphorsauren Talkerde und Kalkerde in der Kohlensäure, welche bei der Verwesung der Sägespäne gebildet wird, und

welche beim Regnen die Bildung von Kohlensäure-haltigem Wasser veranlasst, welches dann das Lösungsmittel für jene Salze wird. Endlich erwähnt er noch, dass die Wirkung des thierischen Düngers einen bedeutend grösseren Effect hervorgebracht habe, wenn er mit mineralischem Dünger vermischt worden war, als wenn dieses nicht stattgefunden hatte.

Eine nicht bemerkte Quelle für den Stickstoff.

Möge es mir bei dieser Gelegenheit erlaubt sein, auf einen Umstand aufmerksam zu machen, welcher, so viel mir bekannt geworden, noch von keinem Landwirthschafts-Chemiker in Betracht gezogen worden ist, und welcher meiner Ansicht nach für die Fälle berücksichtigt werden muss, wo der Dünger mit alkalischen Stoffen oder Kalk für die Pflanzen-Cultur angewandt wird. Es will nämlich scheinen, dass auch beim Verwesen von Stickstoff-freien Körpern der Stickstoff aus der Luft absorbirt werde. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird dieser Stickstoff als Ammoniak aufgenommen, worauf er als solcher mit den humusartigen Säuren in Verbindung tritt, welche bei dem Verwesungsprocesse gebildet werden. Aber Mulder hat dargelegt, mit welcher starken Verwandtschaft diese Säuren das Ammoniak binden und zurückhalten, nachdem sie einmal damit in Verbindung getreten sind. Erinnern wir uns dann, wie diese ammoniakalischen Verbindungen mit anderen Basen, z. B. Kali und Kalk, zu Doppelsalzen vereinigt werden können, und dass sie erst, wenn sie einen gewissen Ueberschuss von Ammoniak aufgenommen haben, dieses letztere einem Theil nach wieder abgeben, so sieht man leicht ein, wie durch eine solche wechselseitige Einwirkung dieser Stoffe eine für die Pflanzen reichliche Quelle von stickstoffhaltigen Körpern unter gewissen Umständen vorhanden sein kann. Ziehen wir

ausserdem in Betracht, dass alle organischen Verbindungen ein Streben besitzen, sich zu solchen Elementar-Verbindungen umzusetzen, worin die Elemente den grössten Bestand haben, dass ferner diese Umsetzung durch Mitwirkung von starken Basen erleichtert wird, dass, gleichwie Zucker-Kalk ein Bestreben hat, im Laufe der Zeit kohlensauren Kalk zu bilden, auch das humussaure Ammoniak ein ähnliches Streben haben muss, so nehmen wir in dieser Eigenschaft nicht allein eine neue Quelle für die Abgabe von noch mehr Ammoniak wahr, sondern wir erfahren dabei auch (wenn die Kohlensäure aus diesen Verbindungen durch Humussäure ausgetrieben wird), wie die stärkeren Basen für die Circulation innerhalb der organischen Elemente ihre Wichtigkeit darlegen. Ich habe diese allgemeinen Ansichten darlegen zu müssen geglaubt, nicht bloss um zu zeigen, wie der Stickstoff vielleicht auch auf einigen anderen Wegen, als welche man bis jetzt für die einzigen gehalten hat, in die Pflanzen gelangen kann, sondern auch um die Chemiker darauf aufmerksam zu machen, welche Gelegenheit haben, in grösseren Laboratorien nach mehrfachen Richtungen die Fragen zu untersuchen und experimentell zu behandeln, welche sich auf theoretischem Wege von selbst aufstellen.

Vegetation der Ackerwicke.

Schleiden [1]) und Schmid haben gemeinschaftlich die Vegetations-Verhältnisse der Ackerwicke (Vicia sativa) in den folgenden 4 hauptsächlich verschiedenen Entwickelungsperioden studirt: 1) wenn nach den Cotyledonen die ersten Blätter entfaltet waren; 2) wenn sie zu blühen anfangen und schon einzelne Hülsen angesetzt hatten; 3) wenn die meisten Schoten der Reife nahe waren, und 4) wenn alle Hülsen da-

1) Poggend. Ann. LXXI, 138.

von vollkommen reif geworden waren. Sie haben dabei sowohl die elementare Zusammensetzung und den Gehalt an feuerbeständigen Körpern eines jeden Theils der Pflanze in den verschiedenen Vegetationsperioden, als auch das absolute Gewicht aller Theile in jenen Perioden bestimmt. Die Resultate, welche sie aus ihren Versuchen ziehen, sind: 1) Das Gewicht einer Pflanze in der ersten Periode verhält sich zum Gewicht der reifen Samen, wie 1 : 1,29. 2) Der absolute Gehalt an Stickstoff bleibt in der ersten Periode unverändert, wogegen ungefähr $\frac{1}{8}$ Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verloren geht. Zugleich wird der Gehalt an Asche in der Pflanze während dieser Periode um 47 Procent vermehrt. 3) Von der ersten bis zur vierten Periode wird die absolute Quantität eines jeden besonderen Bestandtheils vermehrt, woraus folgt, dass die Pflanze von dem, was sie einmal aufgenommen hat, niemals etwas wieder abgibt (was mit dem in 2 Angeführten übereinstimmt). 4) Wiewohl sich die absolute Quantität von Stickstoff in der Pflanze vom Beginn der ersten Periode an bis zu Ende der vierten um 32 Mal vervielfacht, so nimmt die relative Menge desselben im Stengel während derselben Zeit um 9,11 bis 2,36 Procent ab, woraus folgt, dass die Pflanze relativ um so reicher an Stickstoff, je jünger sie ist. 5) Von der ersten bis zur letzten Periode wird die Quantität von Kohlenstoff um 67, die des Wasserstoffs um 65, aber die des Sauerstoffs um 71 Mal vergrössert. 6) Der absolute Aschengehalt steigt von der ersten bis zur vierten Periode auf das 70fache; die bedeutendste Zunahme findet aber von der gekeimten Pflanze bis zum Anfang des Blühens statt, fast um das 51fache, und in dieser Periode ist der relative Aschengehalt am gröss-

ten. 7) Von der dritten bis zur vierten Periode vertheilt sich die Asche in der Pflanze sehr ungleich, indem sich die grössere Menge derselben allmälig in die Samen und Hülsen zieht und den Stengel verhältnissmässig arm an Asche zurücklässt. 8) Blosse procentische Bestimmungen haben wenig Werth, um uns die Gesetze der Vegetation kennen zu lehren, und solche Bestimmungen bekommen erst dadurch einen grösseren Werth, wenn man sie auf ein mittleres absolutes Gewicht der Pflanzen und Pflanzentheile beziehen kann.

Versuche mit Mineraldünger.

Kuhlmann[1]) hat seine Untersuchungen über die Wirkung des Mineraldüngers fortgesetzt, und er hat mehrere beschrieben. Ich will hier nur die Versuche anführen, welche er im Jahre 1848 auf einer Wiese angestellt hat.

Versuch:	Düngerart, welche am 20. April 1846 angewandt wurde,	Quantität des Düngers auf ein Hectare.	Eingeerndtetes Heu am 8. Juni 1846.	Vermehrter Ertrag in Folge des angewandten Düngers.	Verminderter Ertrag durch den angewandten Dünger.
1	Ohne Düngung	—	3323 Kilogr.	—	—
2	Schwefels. Ammoniumoxyd	200 Kilogr.	5856 „	2533 Kilogr.	
3	Schwefelsaures Ammoniumoxyd	200 „	6496 „	3173 „	—
	Kochsalz	133 „			
4	Kochsalz	133 „	3706 „	383 „	—
5	Trocknes kohlens. Natron	125 „	2890 „	—	433 Kilogr.
	Schwefelsaures Natron	83 „			
	Kochsalz	67 „			
	Kieselsaures Kali	350 „			
	Kaustischer Kalk	300 „			
	Knochenasche	180 „			
6	Kochsalz	67 „	4660 „	1336 „	—
	Salpetersaures Natron	200 „			
	Schwefelsaures Natron	83 „			
	Kieselsaures Kali	350 „			
	Kaustischer Kalk	300 „			
	Knochenasche	180 „			
7	Salpetersaures Natron	200 „	4726 „	1403 „	—

Thonerde in Pflanzen.

Da man in Folge der, während der letzten Jahre

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 265.

ausgeführten analytischen Untersuchungen vielen Zweifel erhoben hat, ob Thonerde in der Asche von Pflanzen wirklich enthalten sei, so hat Salm-Horstmar [1]) die Asche von Lycopodium complanatum darauf untersucht, von welcher Pflanze angegeben worden ist, dass sie die Thonerde in grösserer Menge enthalte. Er hat gefunden, dass die Asche dieser Pflanze wirklich 38,5 Procent Thonerde enthält. Aber als er dann auch andere Pflanzen darauf untersuchte, welche auf demselben Boden gewachsen waren, als Juniperus communis, Erica vulgaris, so fand er darin zwar ebenfalls Thonerde aber in so geringer Quantität, dass sie nur für eine vorhandene Spur erklärt werden kann.

Schwefel- und Phosphorgehalt der Pflanzen.

Sorby [2]) hat den Gehalt an Schwefel und Phosphor in einer Menge von allgemeiner angebauten Pflanzen bestimmt, und er hat auf den Grund dieser Analysen berechnet, mit wie viel Gyps und Knochenasche ein Feld gedüngt werden muss, um dadurch den Schwefel und Phosphor zu ersetzen, welcher durch eine Erndte davon weggeführt worden.

Substitutionsideen von Laurent.

Laurent [3]) hat seine Ideen über die Deutungsweise von Substitutionen der Elemente in einer Abhandlung entwickelt, welche zugleich den Endzweck hat, die dualistischen Ansichten und Begriffe von Paarungsverhältnissen zu widerlegen, welche Berzelius in den letzteren Jahren fast allein auf eine so schöne Weise entwickelt hat. Was seine Nachträge zu der Substitutions-Theorie anbetrifft, so sind sie nur schwierig im Auszuge mitzutheilen, und ich will daher nur ein Beispiel davon anführen. Da er, unter Annahme

---

1) Journ. für pract. Chemie, XL, 302.
2) Philosoph. Magaz. XXX, 330.
3) Compt. rend. XXIV, 219.

der Atomgewichte für N und H von Berzelius, NH^4 mit Am repräsentirt, und das, was er Ammonium mercurè, bimercurè etc. nennt, mit $\dot{A}m$, $\ddot{A}m$, so werden die Formeln für den Typus gewisser Verbindungen, welche mit dem salpetersaurem Kali zusammenstehen, unter Annahme, dass Kali $= K^2O$ ist, folgende:

Salpetersaures	Kali	NO^5K.
„	Ammoniumoxyd	$NO^5\dot{A}m$.
„	Quecksilberoxyd	NO^5Hg.
„	Bimercurammoniumoxyd	$NO^5\ddot{A}m$.

Ein Urtheil von mir über solche Geistesproducte hat allerdings keinen grossen Werth. Aber ungeachtet ich das schöne Streben des ausgezeichneten französischen Experimentators wohl einsehe und anerkenne, wodurch derselbe zu einer Erklärung aller Verbindungsverhältnisse aus einer einzigen Einheit zu gelangen und dieselben dem Auge auf eine einfache Weise zur Vergleichung vorzulegen sich bemüht, so kann ich doch nicht umhin, den von Laurent betretenen Weg als ganz und gar falsch zu bezeichnen, indem er eine völlige Unterdrückung der wahren Art der Phänomene umfasst. Gerade wegen der Mängel während der ganzen Fortsetzung von Anfang an, hat wahrscheinlich sich kein Chemiker die Mühe geben wollen, ihn in den Einzelheiten zu vernichten, da jeder doch deutlich einsieht, dass er keinen längeren Bestand hat, als ihn der fleissige Gründer selbst unterhält. Was ferner Laurent's Kritik der Paarungsverhältnisse anbetrifft, so scheint er sich nicht in die Weise hineingedacht zu haben, in welcher die chemischen Verbindungen von der Seite her zu betrachten sind, weshalb er auch nicht auffassen kann,

wie viele Combinationen zwischen den Elementen nach einer solchen Ansicht angegeben werden müssen, welche wir zwar gegenwärtig noch nicht in ihrem isolirten Zustande angetroffen haben, deren Existenz anzunehmen aber doch nicht absurd ist, und wie gerade ein grosser Theil von dem, was die Chemiker noch in Zukunft zu erforschen haben, in der Darlegung und Erforschung derselben besteht. Der eine Versuch, die Formel eines basischen salpetersauren Salzes von Quecksilberoxyd nach der dualistischen Ansicht anzugeben, zeigt es deutlich, wie wenig Laurent in den Ansichten bewandert ist, welche Anderen angehören. Im Uebrigen gibt die Abhandlung im Vorbeigehen als Neu an, dass Laurent durch Einleiten von Chlor in schwefelsaures Strychnin einen Körper erhalten hat, welcher mit einer Formel repräsentirt werden kann, die Strychnin vorstellt, worin 1 Atom Wasserstoff gegen 1 Atom Chlor ausgewechselt worden ist, und welcher, unter Annahme einer solchen Zusammensetzung, mit 7 Atomen Wasser krystallisiren soll. Derselbe soll auch eben so giftig, wie Strychnin seyn. Auch ist es Laurent geglückt, im Brucin 1 Atom Wasserstoff gegen 1 Atom Chlor auszuwechseln, ohne die basischen Eigenschaften des Brucins aufzuheben. Nach anderen Ansichten, als nach denen der Substitution, beweisen diese Auswechselungen gegen Chlor nichts anderes, als dass der mit dem Ammoniak gepaarte Körper in den organischen Basen selbst zusammengesetzt ist und bis zu einem gewissen Grade metamorphosirt werden kann, ohne dass dadurch alle ursprünglichen Eigenschaften verändert werden. Ich glaube, dass man noch niemals grosse wissenschaftliche Gebäude aufgeführt hat, um eine chemische

Aehnlichkeit zwischen allen den schwefelsauren einatomigen unorganischen Salzen darzulegen, welche z. B. mit 6 Atomen Wasser krystallisiren.

Pflanzensäuren. Bereitung der Benzoesäure.

Herzog[1]) hat Mohr's Vorschrift zur Bereitung der Benzoesäure geprüft, wobei dieser beabsichtigte, ein Verflüchtigen der Säure zu vermeiden, und welche darin besteht, dass wenn die Benzoesäure durch Erhitzen des Benzoeharzes in einem eisernen Grapen bereitet wird, man diesen luftdicht mit einem Trichter von Blech und diesen wiederum oben an seiner Spitze mit einem Pappkasten in Verbindung bringt. Herzog hält alles dieses für überflüssig und er wendet ganz einfach einen Hut an, welcher Aussen mit Leim überstrichen worden ist, und welcher dann auf den Grapen aufgesetzt wird. Riecker[2]) wendet als Sublimationsgefäss einen 8 Zoll weiten und 3½ Zoll hohen, inwendig glasirten Topf von gebranntem Thon an, worauf er einen aus starkem und doppelt genommenen Papier verfertigten Hut von 2 — 3 Fuss Höhe setzt. Dieser Topf wird dann in ein Gefäss von Eisenblech gesetzt, darin mit Sand umschüttet und 9 bis 11 Mal nach einander erhitzt, jedes Mal eine Stunde lang. Auf diese Weise hat er aus 1 Pfund Benzoë 7 Drachmen und 29 Gran Benzoesäure erhalten. Riecker gibt den Schmelzpunkt der Benzoesäure zu + 121°,5 und den Siedepunkt zu + 235° an. Walz[3]) hat einige Versuche angestellt, um zu erfahren, eine wie grosse Quantität von der Benzoesäure erhalten wird, wenn man sie auf verschiedene Weise aus der Benzoe darstellt, wobei er

---

1) Archiv der Pharm. LII, 14.
2) Jahrb. für pract. Pharm. XV, 84.
3) Daselbst, S. 156.

folgende Resultate bekam: 1) Durch Auflösen des Harzes in Alkohol, Vermischen der Lösung mit Natron und Ausfällen mit Schwefelsäure erhielt er $8\frac{5}{8}$ Unzen Säure aus 4 Pfund gewöhnlicher Benzoe, $16\frac{1}{2}$ Unze aus 6 Pfund einer reinen Benzoe und $4\frac{3}{4}$ Unzen aus 3 Pf. einer unreinen Benzoë. 2) Durch Ausziehen der Benzoë mit kaustischem oder kohlensaurem Natron und Fällen mit Schwefelsäure bekam er $18\frac{1}{2}$ Unze Säure aus 10 Pfund Benzoë, $9\frac{5}{8}$ Unzen aus 5 Pfund einer reinen Benzoë und 15 Unzen aus 6 Pfund von einer sehr zusammenhängenden Harzmasse. 3) Durch Behandeln der Benzoë mit Kalk und Ausfällen der Benzoësäure mit Salzsäure erhielt er $3\frac{3}{4}$ Unzen Benzoesäure aus 2 Pf. gewöhnlicher Benzoë und $11\frac{1}{4}$ Unze Säure aus 7 Pf. einer unreinen Benzoë. Im Uebrigen bemerkt Walz, dass in den letzteren Jahren eine Benzoësäure im Handel vorkomme, welche aus Pferdeharn dargestellt worden, und dass er vergebens gesucht habe, durch Vermischung dieser Säure mit Benzoë und Umsublimirung dieselbe von den anhängenden Körpern zu befreien, welche bei der Sublimation nach Pferden riechen.

Benzoësaures Kali mit Chlor.

St. Evre[1]) hat gefunden, dass wenn man benzoësaures Kali in Wasser auflöst und Chlor in die Lösung einleitet, eine ganz andere Umsetzung der elementaren Bestandtheile der Benzoësäure stattfindet, als wenn man die Benzoësäure für sich mit Chlor behandelt, worüber die Resultate der Untersuchungen von Herzog und Stenhouse bekannt sind. Wird nämlich Chlor in eine alkalische Lösung von benzoësaurem Kali geleitet, so entwickelt sich eine Zeitlang reichlich Kohlensäuregas, während sich das Kalisalz

1) Comptes rend. XXV, 912.

einer neuen Säure aus der Lösung absetzt. Wird dieses Salz gereinigt und darauf mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält man die neue Säure für sich, welche nach wiederholten Umkrystallisationen einen Körper vorstellt, welcher bei + 80 bis 83° schmilzt, sich verflüchtigen lässt, und nach der Formel $C^{12}H^5ClO^4$ zusammengesetzt ist. Diese Zusammensetzung ist auch durch die Analyse ihres Silbersalzes controlirt worden.

Indem St. Evre das Chlor in dieser Verbindung als einen bloss den Wasserstoff substituirenden Bestandtheil ansieht, wird er zur Annahme eines primitiven Körpers geführt, welcher nach der Formel $C^{12}H^5O^4$ zusammengesetzt ist, und welcher sich nur um 2 Atome Sauerstoff von dem Phanolsäurehydrat unterscheidet. Aus diesem Grunde nennt er auch die neue Chlorverbindung *Acide phenilique monochloruré*. Ungeachtet St. Evre anführt, dass die Monochlorphanolsäure bei der Destillation mit überschüssigem kaustischem Kali $C^{10}H^5Cl$ hervorbringt und dass dieser Körper wiederum beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure den Körper $C^{10}H^8ClNO^4$ bildet, welcher, wenn man ihn nach Zinin's Methode in Ammoniak-haltigem Alkohol auflöst und ihn in dieser Lösung der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt, die Bildung von $C^{10}H^6ClN$ veranlasst, so scheint mir die erste von diesen Angaben noch sehr problematisch zu sein, weil aus ihr folgt, dass bei der Destillation kohlensaures Kali zurückbleibt, während man hätte erwarten sollen, dass sich das Chlor mit Kalium vereinigt haben würde. Daher glaube ich, dass allen diesen Verbindungen nicht eher ein völliges Vertrauen geschenkt werden kann, als bis wir genauer über die Eigenschaften unterrichtet sind und

eine Mittheilung der bei der Analyse erhaltenen Zahlen bekommen haben werden. Erst dann ist es Zeit zur Benennung dieser Verbindungen.

Chrysamminsäure.

Mulder[1]) hat die Chrysamminsäure untersucht und er gibt an, dass sie nach der Formel $C^{14}\bar{H}\bar{N}^{2}O^{11} + \dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt ist. Die Formel dafür, wie sie aus den früheren Analysen von Schunck abgeleitet worden war, ist $= C^{15}\bar{H}\bar{N}^{2}O^{12} + \dot{\bar{H}}$. Nach Mulder sind die Salze dieser Säure nach der Formel $C^{14}\bar{H}\bar{N}^{2}O^{11} + \dot{r} + x\,\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt, worin $x = 3$, wenn $\dot{r}$ Kali oder Natron ist, $x = 4$, wenn $\dot{r}$ Kupferoxyd ist, $x = 5$, wenn $\dot{r}$ von Baryt, Manganoxydul oder Bleioxyd ausgemacht wird, und $x = 6$, wenn $\dot{r}$ Kalkerde oder Talkerde ist. Es ist auch ein basisches Bleisalz angegeben worden, aber der Wassergehalt darin wurde nicht bestimmt. Die Salze verlieren das angegebene Wasser zwischen $+ 145^{0}$ und 155^{0}. Das Barytsalz hält bei $+ 110^{0}$ noch 2 Atome Wasser zurück.

Die Chrysamminsäure vereinigt sich mit Ammoniak unter Abscheidung von 1 Atom Wasser, und die Zusammensetzung des Amids dieser Säure soll nach Mulder $= C^{14}\bar{H}^{4}\bar{N}^{5}O^{11}$ sein.

Die Chrysamminsäure ist eine starke Säure und sie bildet detonirende Salze. Zieht man 1 Atom Salpetersäure von ihrer Zusammensetzung ab, so wird

$C^{14}\bar{H}\bar{N}^{2}O^{11}$



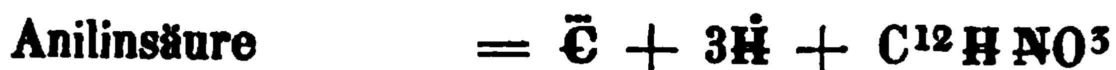
$\bar{N}\,O^{5}$

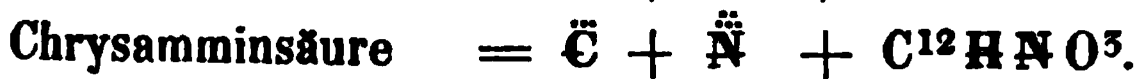
$C^{14}\bar{H}\bar{N}\,O^{6}$ erhalten, was Anilinsäure — $3\dot{\bar{H}}$ ist und also einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Säuren ausweist.

Mulder hält es ferner für wahrscheinlich, dass so-

1) Journ. für pract. Chem. XLII, 250.

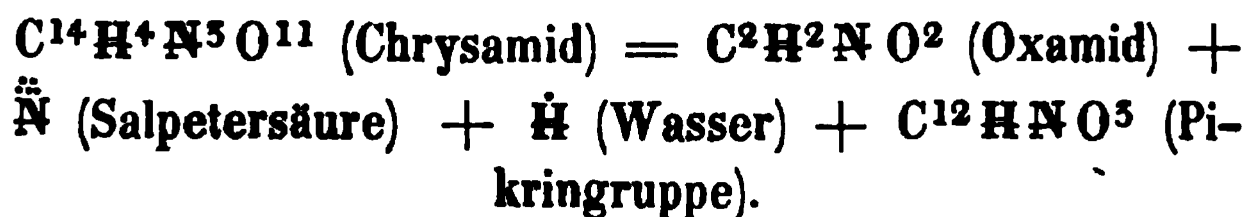
wohl die Anilinsäure als auch die Chrysamminsäure Oxamid enthalten. In diesem Falle sind sie:

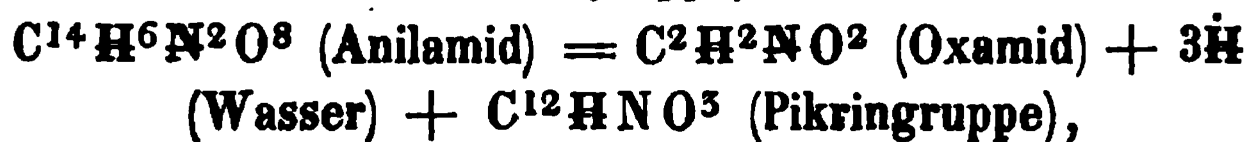

Anilinsäure $= \ddot{C} + 3\dot{H} + C^{12}HNO^{3}$


Chrysamminsäure $= \ddot{C} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + C^{12}HNO^{3}$.

Das letzte Glied $= C^{12}HNO^{3}$ ist auch in der Pikrinsalpetersäure enthalten, gepaart mit $\dddot{N} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + \dot{H}$, indem die Formel derselben $= C^{12}H^{2}N^{3}O^{13}$ ist. Die Styphninsäure scheint nicht hierher zu gehören, weil sie 1 Atom Sauerstoff mehr enthält, als erforderlich ist, um mit 2 Atomen Salpetersäure und mit diesem Körper eine damit übereinstimmende Verbindung hervorzubringen.

In so fern die Amide der Chrysamminsäure und Anilinsäure wirklich Oxamid enthalten, so werden nach Mulder ihre Constituenten:


$C^{14}H^{4}N^{3}O^{11}$ (Chrysamid) $= C^{2}H^{2}NO^{2}$ (Oxamid) $+ \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}$ (Salpetersäure) $+ \dot{H}$ (Wasser) $+ C^{12}HNO^{3}$ (Pikringruppe).


$C^{14}H^{6}N^{2}O^{8}$ (Anilamid) $= C^{2}H^{2}NO^{2}$ (Oxamid) $+ 3\dot{H}$ (Wasser) $+ C^{12}HNO^{3}$ (Pikringruppe),

welche Zusammensetzung für das Anilamid auch von Cahours gefunden worden ist.

Cahours[1]) hat nun einen vollständigen Bericht vorgelegt über seine Untersuchungen der Producte, welche bei der Einwirkung von Brom auf citronensaure Salze gebildet werden, und worüber er schon vor einigen Jahren[2]) vorläufig einige Angaben mittheilte. Nachdem er im Anfange gezeigt hatte, dass oxalsaure Alkalien, wenn man sie mit Alkali im Ueberschuss versetzt und dann mit Brom behandelt, bei

Einwirkung von Brom auf citronensaure Salze.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 484.

2) Berzelius' Jahresb. 1847, S. 434.

+ 40 bis + 50° Kohlensäure entwickeln und alkalische Bromüre bilden, ging er zu Versuchen über die Einwirkung des Broms auf acetylsaure Salze über, wobei er fand, dass sie keine Reaction auf einander ausüben, sondern dass sich das Brom nur darin auflöst und unveränderte acetylsaure Salze auskrystallisiren, wenn man die Alkohollösung bis zur Krystallisation verdunstet, welche erhalten wird, wenn man die zur Trockne verdunsteten Lösungen mit Alkohol behandelt.

Setzt man Brom in kleinen Portionen zu einer concentrirten Lösung von *citronensaurem Kali*, so wird es davon aufgenommen, die Flüssigkeit erwärmt sich, während Kohlensäure weggeht. Man fährt dann mit dem Zusetzen von Brom fort, so lange noch durch weggehende Kohlensäure ein Aufbrausen bewirkt wird, und sich die Flüssigkeit durch im Ueberschuss hinzugekommenes Brom etwas färbt, welcher Ueberschuss jedoch nachher durch einen Zusatz von etwas verdünntem kaustischem Kali wieder weggenommen wird. Dabei scheidet sich dann eine farblose, ölartige Flüssigkeit auf dem Boden ab, welche sehr aromatisch riecht, und dem Bromoform sehr ähnlich aussieht. Diese Flüssigkeit ist zusammengesetzt, und sie enthält drei verschiedene Körper, von denen der flüchtigste das schon bekannte Bromoform ist, der zweite von einer festen, krystallisirbaren neuen Bromhaltigen Verbindung ausgemacht wird, und der dritte eine Verbindung ist, die in so geringer Quantität erhalten wird, dass Cahours davon keine zu Versuchen hinreichende Menge reinigen und darstellen konnte.

Man fängt damit an, das abgeschiedene rohe Oel durch Auswaschen mit Wasser von Bromkalium zu

befreien und es dann mit Wasser zu destilliren, wobei eine Flüssigkeit übergeht, welche rectificirt und, wenn sie einen constanten Siedepunkt erreicht hat, über Chlorcalcium getrocknet wird. Sie ist dann farblos, hat einen angenehmen aromatischen Geruch, ein specif. Gewicht von 2,9 bei + 12°, kocht bei + 152°, und wird durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali in ameisensaures Kali und in Bromkalium verwandelt. Ueberhaupt zeigte sie alle Eigenschaften von Bromoform = C^2HBr^3, und dass sie dieses war, wurde ausserdem noch bestätigt durch eine Analyse derselben und durch das specif. Gewicht davon in Gasform, welches = 8,632 gefunden wurde.

Nachdem das rohe Oel durch die Destillation mit Wasser von Bromoform befreit worden ist, bleibt in der Retorte ein Körper zurück, welcher beim Erkalten krystallisirt. Dieser wird mit Wasser gewaschen und durch Auflösen in Alkohol gereinigt, woraus er, wenn die Lösung gesättigt ist, beim Erkalten in langen glänzenden Nadeln anschiesst. Lässt man dagegen die Lösung in Alkohol freiwillig verdunsten, so schiesst er daraus in farblosen, durchsichtigen grossen Tafeln an. Er ist unlöslich in Wasser aber auflöslich in Aether und in Holzalkohol. Schmilzt bei + 74 bis 75°. Wird er für sich destillirt, so verändert er sich einem Theil nach unter Verlust an Brom. Concentrirtes kaustisches Kali löst ihn in der Kälte auf, aber in der Wärme wird er dadurch zersetzt, wobei Bromkalium und oxalsaures Kali in der Lösung gebildet werden, während Bromoform weggeht. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn bei gelinder Wärme in geringer Menge auf, aber im Sieden wird er dadurch so verändert, dass Brom und ein ölartiger Kör-

Bromoxaform.

per davon weggehen. Durch mittelstarke Salpetersäure wird er in der Kälte nicht verändert, aber in der Wärme löst er sich einem Theil nach darin auf, und beim Erkalten schiessen aus der Lösung kleine, weisse, glänzende Nadeln an. Die Zusammensetzung desselben ist nach einer Mittelzahl von 5 Analysen:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	7,778	6	7,67
Wasserstoff	0,316	1	0,21
Brom	85,908	5	85,30
Sauerstoff	—	4	6,82
			100.

Cahours nennt diesen Körper *Bromoxaform* und gibt dafür die Formel $C^6 H Br^5 O^4$. Aber Berzelius [1]) hat schon früher in Folge der davon bekannt gewordenen Eigenschaften die Ansicht aufgestellt, ob nicht die rationelle Formel dafür $= 2(C Br^3 + 2\bar{C}) + 3 C H Br^3$ sey, wonach dann also das Atomgewicht dafür 3 Mal so gross sein würde, wie Cahours angenommen hat. Dann wäre er als ein mit Bromoform vereinigtes Oxalbiacibromid zu betrachten, was allerdings auch am nächsten mit seinen chemischen Verhältnissen übereinstimmt.

Citronensaures Natron und citronensaurer Baryt verhalten sich gegen Brom auf dieselbe Weise, wie citronensaures Kali, indem sie die Bildung sowohl von Bromoform als auch von Bromoxaform veranlassen. Dagegen verhält sich citronensaures Ammoniumoxyd ganz anders, indem sich bei der Einwirkung des Broms darauf zwar eine reichliche Menge Kohlensäure entwickelt, aber nicht die geringste Spur von einem ölartigen Körper gebildet wird.

1) Lehrbuch der Chemie. Dresd. u. Leipz. 1847 Th. W. S. 159.

Ungeachtet die Producte, welche bei der Destillation der Citronensäure aus dieser gebildet werden, in mehreren Beziehungen durch die Untersuchungen mehrerer Chemiker sehr wohl erforscht worden sind, so hat Cahours doch geglaubt, darüber einige Versuche anstellen zu müssen. Er hat gezeigt, dass wenn bei der Destillation eine gelinde Wärme angewandt wird, sich im Anfange fast nur reines Wasser bildet, dass aber darauf ein Körper überdestillirt, welcher nach dem Behandeln mit Brom und Reinigen in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung vollkommen mit Bromoform übereinstimmt. Da er dann vermuthete, dass der Körper, welcher die Bildung von diesem Bromoform veranlasst hatte, Aceton (Oenylalkohol) seyn könnte, so untersuchte er die Wirkung des Broms auf reines Aceton und fand, dass sich dadurch wirklich Bromoform bildet. Dadurch hält er sich für berechtigt anzunehmen, dass bei der Destillation der Citronensäure auch Aceton gebildet wird.

Bei der Destillation der Citronensäure wird Aceton gebildet.

Giesst man Brom tropfenweise in einen Kolben, welcher eine concentrirte Lösung von *itaconsaurem* oder *citraconsaurem* Kali enthält, so erhitzt sich die Flüssigkeit, wobei Kohlensäure weggeht. Im Anfange bleibt die Flüssigkeit klar, aber durch dann immer mehr hinzukommendes Brom scheidet sich allmälig ein, in der Quantität der Itaconsäure fast gleich kommender Körper auf dem Boden ab, welcher ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern ist. Von diesen beiden Producten besitzt der eine saure Eigenschaften und er macht ungefähr $\frac{2}{3}$ von dem Abgeschiedenen aus. Um diesen sauren Körper rein zu erhalten, wäscht man das ölartige Product zuerst mit Wasser, und darauf wird es mit einer sehr schwa-

Verhalten des Broms gegen itaconsaures und citraconsaures Kali.

chen Kalilauge behandelt, welche einen geringen, aromatisch riechenden Rückstand ungelöst zurücklässt. Wird die geklärte Kalilösung davon abgegossen und mit verdünnter Salzsäure versetzt, so scheidet sich zuweilen Oel und zuweilen ein butterähnlicher Körper ab, welcher bald darauf eine vollkommen feste Form annimmt. Diese beiden, im Ansehen verschiedenen Körper haben sich bei der Untersuchung doch als vollkommen gleich zusammengesetzt herausgestellt; wiewohl sie ausserdem auch in der Löslichkeit so sehr von einander abweichen, dass der feste viel auflöslicher ist als der flüssige.

Bromotriconsäure.

Die *flüssige Säure* wird so lange mit Wasser ausgewaschen, bis salpetersaures Silberoxyd keinen in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag mehr hervorbringt. Darauf wird sie über Schwefelsäure getrocknet, worauf sie eine etwas bernsteingelbe Flüssigkeit bildet, welche in der Kälte einen eigenthümlichen schwachen, aber beim Erwärmen sehr reizend werdenden Geruch besitzt. Ihr specifisches Gewicht ist grösser, wie das des Wassers. In Wasser ist sie etwas löslich, aber von Alkohol und Aether wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Bei der Destillation wird sie zersetzt. Zuweilen kann sie mehrere Monate lang aufbewahrt werden, ohne dass sie sich verändert, aber zuweilen bilden sich darin kleine Krystalle, worauf sie dann bald eine feste Form annimmt. Mittelstarke Salpetersäure greift sie kaum an, aber im Sieden entwickeln sich rothe Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in gelinder Wärme auf, und Wasser fällt dann einen Theil wieder aus, während ein anderer Theil aufgelöst bleibt. Eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali erwärmt sich beim Berühren damit, unter Entwickelung eines

eigenthümlichen Geruchs, und wird zu dieser Lösung eine Säure gesetzt, so schlägt sich kein Oel daraus nieder. Nach einem Mittel von mehreren Analysen hat sie sich zusammengesetzt gezeigt aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	19,464	8	19,51
Wasserstoff	2,340	6	2,44
Brom	65,145	2	65,04
Sauerstoff	—	4	13,01
			100.

Cahours stellt dafür die Formel $C^8 H^5 Br^2 O^3 + \dot{H}$ auf, und er hat sie durch die Analyse ihres Ammoniaksalzes zu controliren gesucht. Dieses Salz wurde zur Reinigung einige Male umkrystallisirt, worauf es weissgelbe Schuppen bildete, welche etwas fettig anzufühlen waren. Es ist sehr leicht löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol. Es ist ein saures Salz, zusammengesetzt nach der Formel = $2 C^8 H^5 Br^2 O^3 + N\dot{H}^4 + \dot{H}$.

Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu einer Lösung von dem Ammoniumoxydsalze, so entsteht ein käsiger Niederschlag, welcher in kaltem Wasser sehr auflöslich ist. Ueberlässt man ihn eine Zeitlang sich selbst, so verwandelt er sich in eine pechähnliche Masse. Beim raschen Trocknen im luftleeren Raume erhält man ihn als weisses Pulver. Bei der Analyse dieses Silbersalzes zeigte sich darin ein Gehalt von 30,77 Procent Silber, wonach es also ein neutrales Salz ist, indem die Formel $C^8 H^5 Br^2 O^3 + \dot{A}g$ einen Gehalt von 30,6 Procent Silber verlangt.

Ausserdem hat Cahours die Verbindung dieser Säure mit Aethyloxyd dargestellt, indem er trocknes Salzsäuregas in eine Lösung der Säure in absolutem

Alkohol leitete bei einer Temperatur von + 70° bis 80°. Als kein Gas mehr aufgenommen wurde, lieferte die saure Flüssigkeit bei der Destillation ein Spiritus-haltiges Liquidum in der Vorlage. Dieses Liquidum wird in Wasser gegossen, wobei sich ein schweres, etwas bernsteingelbes Oel auf dem Boden abscheidet. Um dieses von Salzsäure so wie auch von freier bromhaltiger Säure zu reinigen, welche sich nicht mit Aethyloxyd verbunden hatte, wird es mit etwas Soda enthaltendem Wasser und darauf mit reinem Wasser gewaschen und zuletzt im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. So gereinigt ist es flüssig, farblos, schwerer als Wasser und darin etwas auflöslich. Von Alkohol wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst. In der Kälte hat es einen schwachen Geruch, aber beim Erwärmen riecht es stark und zu Thränen reizend. Es schmeckt scharf, etwas nach Rettig. Bei der Destillation wird es einem Theil nach zersetzt. Nach einer Mittelzahl von Analysen zeigte es sich zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	26,08	12	26,28
Wasserstoff	3,63	10	3,65
Brom	58,06	2	58,39
Sauerstoff	—	4	11,68
			100.

Es wird also ausgemacht von $C^8H^5Br^2O^3 + C^4H^5O$. Die Säure darin $= C^8H^5Br^2O^3 + \dot{H}$ nennt Cahours Bromotriconsäure.

Da Cahours zufolge der Substitutions-Ansichten diese Säure für ein Derivatum von einer anderen Säure $= C^8H^7O^3 + \dot{H}$, welche Formel die Zusammensetzung der Buttersäure repräsentirt, hielt, so versuchte er, aber vergebens, sie auch durch Einwir-

kung von Brom auf Buttersäure und auf buttersaures Kali hervorzubringen. Er bekam dabei zwar eine bromhaltige Säure, welche sich in Alkohol auflöste, aber durch Vermischen der Lösung mit Schwefelsäure wurde eine Säure frei gemacht, welche von der Buttersäure sehr verschieden war, wiewohl sie im Geruch etwas damit übereinstimmte. Eben so versuchte er, aber auch vergebens, nach Melsens' Methode den ursprünglichen Körper aus der Chlor- oder Bromverbindung eines gewissen Körpers dadurch zu reproduciren, dass er Kaliumamalgam in einem bestimmten Verhältnisse auf die Lösung desselben in Alkohol einwirken liess. Denn bei der Behandlung von bromotriconsaurem Kali in dieser Art mit dem Amalgam bekam er zwar einen Niederschlag von Bromkalium, aber der Alkohol enthielt dann noch ein Kalksalz, aus welchem Säuren einen festen krystallisirbaren Körper fällten, der sich in Wasser leicht auflöste, besonders in der Wärme, und welcher einen den flüchtigen fetten Säuren ähnlichen Geruch zeigte.

Die *feste und krystallisirende Säure.* Oben wurde angeführt, dass die saure Flüssigkeit zuweilen von selbst in einen krystallisirenden Körper übergeht. Dieser wird auch oft erhalten, wenn man citronensaures Kali mit Brom behandelt, dem ausgefällten rohen Oel Kali zusetzt und, nachdem das abgeschiedene neutrale Oel entfernt worden ist, das neutrale Kalisalz durch schwache Salpetersäure zersetzt. Dabei scheiden sich weisse, krystallinische Flocken ab, welche gesammelt und mit einer möglichst geringen Quantität Wasser gewaschen werden, weil sie darin etwas leicht auflöslich sind. Nach dem Trocknen löst man sie in Aether und lässt die Lösung freiwillig krystallisiren, wo dann lange, weisse, seideglänzende Nadeln daraus

anschiessen. Diese schmelzen in niedriger Temperatur und lassen sich in einer vorsichtig regulirten Temperatur überdestilliren, wobei nur ein wenig Kohle zurückbleibt. Von Wasser werden sie ziemlich leicht aufgelöst, besonders in der Wärme, worauf sie beim Erkalten in feinen seideglänzenden Nadeln wieder anschiessen. Alkohol und Aether lösen sie leicht auf. Mit Kali, Natron und Ammoniak bilden sie leicht lösliche und krystallisirbare Salze, aber mit Bleioxyd und Silberoxyd geben sie wenig auflösliche Verbindungen. Beim Erhitzen mit concentrirtem kaustischem Kali entwickeln sie denselben Geruch, wie die flüssige Säure. Setzt man eine Säure zu einer selbst concentrirten alkalischen Lösung, so entsteht kein Niederschlag. Nach einem Mittel von mehreren mit einander übereinstimmenden Analysen hat sich diese Säure zusammengesetzt gezeigt aus:

Kohlenstoff	19,435
Wasserstoff	2,390
Brom	64,995
Sauerstoff	13,280
	100.

Daraus folgt, dass sie vollkommen dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie die flüssige Säure, welche von $C^8H^5Br^2O^5 + \dot{H}$ ausgemacht wird.

Lässt man Brom auf neutrales itaconsaures Kali einwirken, so finden nicht allein dieselben Phänomene statt, wie die hier angeführten, sondern Cahours hat auch durch Analyse gezeigt, dass die dabei sich bildende flüssige Säure eine mit der vorhergehenden völlig übereinstimmende Zusammensetzung hat.

Bromnitonsäure. Wirkt dagegen Brom auf citraconsaures Kali, welches mit etwas freiem Kali versetzt worden ist, so

erhält man ein ganz anderes Product, wie im Vorhergehenden beschrieben wurde. Auch hierbei wird Kohlensäuregas entwickelt und ein gelbes Oel abgeschieden. Setzt man aber zu dem abgeschiedenen Oel eine schwache Lösung von kaustischem Kali, so löst es sich dem grössten Theil nach darin auf, während ein sehr dünnflüssiges, angenehm und nelkenartig riechendes Liquidum ungelöst zurückbleibt. Wird die alkalische Lösung mit einer Säure vermischt, so entsteht ein schöner weisser, krystallinischer Niederschlag, den man durch Waschen mit Wasser reinigt, worin er jedoch ziemlich auflöslich ist. Man presst ihn darauf zwischen doppeltem Löschpapier aus, trocknet ihn im luftleeren Raume, löst ihn dann in Aether auf, was sehr leicht stattfindet, und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei er in langen Nadeln daraus anschiesst. Er ist nun farblos, nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether löslich, und wird auch von Wasser, besonders in der Wärme sehr bedeutend aufgelöst. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig und fast ohne alle Veränderung. Gegen Salpetersäure, Schwefelsäure und kaustisches Kali verhält er sich eben so, wie die Bromotriconsäure. Diese Säure, welche Cahours *Bromnitonsäure* nennt, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	16,56	6	15,52
Wasserstoff	1,97	4	1,72
Brom	68,62	2	68,96
Sauerstoff	—	4	13,80
			100.

Sie unterscheidet sich also von der Bromotriconsäure nur durch 2 C H. Wahrscheinlich enthält sie 1

Atom Wasser, so dass sie $= C^6H^2Br^2O^3 + \dot{H}$ ist, aber Cahours hat diesen Umstand nicht durch die Analyse eines der Salze davon controlirt.

Oben wurde angeführt, wie ausser den angeführten Säuren noch eine neutrale, aromatisch und dem Bromoform ähnlich riechende Verbindung gebildet wird, wenn man Brom auf die alkalischen Salze von Itaconsäure und Citraconsäure einwirken lässt. Diese Verbindung entsteht dabei nur in geringer Menge, so wie sie auch schwierig rein zu erhalten ist, da sie in der Wärme einem Theil nach zersetzt wird. Nach wiederholtem Auswaschen, zuerst mit alkalischem und dann mit reinem Wasser, ist sie eine bernsteingelbe, schwere aber doch ziemlich dünnflüssige Flüssigkeit, welche sich in der Wärme zersetzt und Bromwasserstoffsäure abgibt, mit Zurücklassung eines kohlehaltigen Rückstandes. Sie ist völlig unlöslich in reinem und etwas alkalischem Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Ihre nach einer Mittelzahl gefundene und danach theoretisch berechnete Zusammensetzung ist $= C^6H^5Br^3O^2$.

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	11,64	6	12,20
Wasserstoff	1,15	3	1,02
Brom	87,39	3	82,71
Sauerstoff	—	2	4,07
			100.

Wendet man bei der Behandlung mit Brom eine sehr alkalische Lösung von citraconsaurem Kali an, so erhält man ein sehr schweres und in Kali unlösliches Oel, welches weniger Kohlenstoff und mehr Brom enthält, wie das vorhergehende.

Da wasserhaltige Brenzschleimsäure und wasserhaltige Brenzmekonsäure eben so zusammengesetzt

sind, wie wasserfreie Citraconsäure, so hat Cohours auch das Verhalten derselben und ihrer Verbindungen mit Alkali gegen Brom untersucht, und er hat gefunden, dass sie dadurch eine Veränderung erleiden. Es bildet sich dabei ein schweres röthliches Oel, während zugleich der die Augen angreifende Geruch entwickelt wird, welcher bei dem citraconsauren Kali erwähnt worden ist. Weinsaures Kali verhält sich gegen Brom anders, wie citronensaures Kali, indem sich dabei Bromkalium und saures weinsaures Kali bildet. Man kann also wahrscheinlich auf diese Weise eine Vermischung geringer Quantitäten von Citronensäure mit Weinsäure entdecken. Aepfelsaures Kali verhält sich eben so, wie citronensaures Kali, aber die Phänomene dabei sind nicht eben so deutlich. Gerbsaure und Gallussaure Alkalien werden durch Brom heftig angegriffen, wobei ein braunes Harz hervorgebracht wird.

Bereitung der Formylsäure.

W. und R. Rogers [1]) bereiten die Formylsäure auf die Weise, dass sie 100 Grammen saures chromsaures Kali in einer Retorte, welche 20 Cubiczoll fasst, in 10 Cubiczoll Wasser auflösen und, wenn die Lösung erwärmt worden ist, 300 Grammen Rohrzucker hineinschütten und dann 1 Cubiczoll Schwefelsäure zusetzen. Nachdem diese auf einander eingewirkt haben, wobei ein wenig Formylsäure überdestillirt, werden noch 5 Cubiczoll Wasser und 1 Cubiczoll Schwefelsäure hinzugesetzt und die ganze Mischung der Destillation unterworfen, bis 7 Cubiczoll übergegangen sind. Hierbei erhält man eine so starke Formylsäure, dass 100 Grammen davon 7 Grammen trocknes kohlensaures Natron sättigen.

1) Journ. für pract. Chem. XL, 241.

Gerbsäure. Mohr [1]) hat einige Versuche beschrieben, welche er in der Absicht anstellte, um die Natur der Lösung von Gerbsäure zu erforschen, wie sie bei der Extraction mit Aether erhalten wird. Legt man reine Gerbsäure in wasserfreien Aether, so löst sie sich darin bis zu einer syrupdicken Flüssigkeit, welche sich nicht mit dem übrigen Aether mischt und welche sich, wenn man sie damit durchschüttelt, davon wieder abscheidet. Schüttet man mehr Gerbsäure hinein, so vermehrt sich die syrupdicke Flüssigkeit, und man kann auf diese Weise zuletzt den ganzen Aether in dieselbe verwandeln. Da hierbei kein Wasser vorhanden war, so ist es klar, dass die syrupdicke Flüssigkeit nur eine Lösung von Gerbsäure in Aether ist. Setzt man mehr Gerbsäure hinzu, so bleibt diese auf dem Boden unaufgelöst. Die Lösung hat jedoch keine constante Zusammensetzung, indem sie bei einem Versuche 46,5 und bei einem anderen Versuche 56,2 Gerbsäure herausstellte. Uebergiesst man diese Aetherlösung mit etwas Aether und Wasser, so bilden sich nach dem Durchschütteln in der Ruhe drei Schichten, wovon die unterste eine Lösung von Gerbsäure in Wasser ist, die mittlere eine Lösung von Gerbsäure in Aether, und die oberste Aether ist, welcher Farbstoff und wenig Gerbsäure enthält. Setzt man bei der Bereitung der Gerbsäure aus Galläpfeln zu viel Wasser zu, so scheiden sich ebenfalls 3 Schichten ab, wovon die mittlere den Theil ausmacht, welcher eigentlich nur zur Bereitung der Gerbsäure angewandt werden kann. Vermischt man die Lösung in Aether mit etwas Alkohol, so wird sie dünnflüssiger, so dass sie sich filtriren lässt und dann beim Verdunsten eine

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 352.

schöne Gerbsäure zurücklässt. Nach diesen Verhältnissen macht **Mohr** folgende Veränderung in der Bereitung der Gerbsäure: der Aether wird mit seiner gleichen Volummenge 90procentigen Alkohols vermischt und mit diesem Gemisch das Galläpfelpulver 24 Stunden lang maceriren gelassen. Auf diese Weise bekam **Mohr** 57 Procent Gerbsäure vom Gewicht der Galläpfel.

Gerbsaures Eisenoxyd.

Wittstein[1]) hat das Verhalten der Gerbsäure zu Eisenoxyd genauer studirt. **Pelouze** hat zwar früher angegeben, dass das neutrale gerbsaure Eisenoxyd $= \ddot{\ddot{F}}e + 3C^{18}H^{8}O^{12}$ sey, welche Formel, wenn man nach neueren Bestimmungen von **Buchner** und **Liebig** die Zusammensetzung der Gerbsäure $= C^{18}H^{5}O^{9}$ annimmt, in $\ddot{\ddot{F}}e + 3C^{18}H^{5}O^{9} + 9\dot{H}$ verwandelt werden muss. **Wittstein** stellt jedoch die Existenz dieser Verbindung in Frage, weil ihm die Bereitung derselben nicht glücken wollte, und **Pelouze** das von ihm befolgte Verfahren nicht genauer angegeben hat.

Setzt man Gerbsäure zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so entsteht sogleich kein Niederschlag; aber die Lösung setzt, wenn sie sich mit der Luft in Berührung befindet, einen blauschwarzen Niederschlag ab, wie dies auch der Fall ist, wenn man Gerbsäure zu einer Eisenoxydlösung setzt. Als er 1½ Atomgewicht Gerbsäure und 1 Atomgewicht Eisenvitriol in Wasser aufgelöst, vermischt und das Gemisch 1½ Monate lang dem Zutritt der Luft ausgesetzt stehen gelassen hatte, erhielt er einen Niederschlag, welcher bei + 100° getrocknet nach dem Glühen 8,40 Procent Eisenoxyd zurückliess, wonach **Wittstein** der Ansicht ist, dass er *saures gerbsaures Eisenoxyd*

1) Buchn. Repert. XLV, 289.

sey $= \dddot{F}e + 4C^{18}H^{5}O^{9} + 12\dot{H}$, welches 8,62 Procent Eisenoxyd voraussetzt. Er untersuchte diese Verbindung auch auf Eisenoxydul, und er fand davon nicht mehr als 0,16 Procent. Nach dem Abfiltriren dieses Niederschlags schied sich jedoch noch fortwährend mehr davon aus der blauen aber klaren Lösung ab, und die Lösung enthielt niemals Gallussäure.

Setzt man Gerbsäure zu einer Lösung von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd, so entsteht sogleich ein schwarzblauer Niederschlag, aber die Flüssigkeit bleibt immer sehr schwarzblau, indem ein Theil des gerbsauren Eisenoxyds aufgelöst bleibt, und sie verliert nicht diese Farbe, selbst wenn man sie mehrere Monate lang ruhig stehen lässt. Um dieses zu vermeiden, so versuchte Wittstein die Anwendung von gerbsaurem Kali, aber auch damit wurde der Niederschlag nicht reichlich und die Lösung blieb schwarzblau.

Wird eine Lösung von 3 Atomen Gerbsäure mit 1 Atom acetylsaurem Eisenoxyd vermischt, so entsteht ein reichlicher schwarzblauer Niederschlag, und die Flüssigkeit färbt sich dunkelblau. Der Niederschlag wurde so lange gewaschen, bis sich das Waschwasser nicht mehr färbte, und dann bei + 100° getrocknet. Er bildete dann ein schmutzig indigblaues Pulver, welches etwas nach gerbsaurem Eisenoxyd schmeckte und beim Behandeln mit kaltem Wasser [1]) nur eine Spur abgab, während siedendes Wasser so viel davon auflöste, dass die Flüssigkeit einen Stich ins Blaue zeigte. Essigsäure löst etwas mehr als reines Was-

1) Bei einer quantitativen Prüfung wurde 1 Theil von diesem Niederschlage in 1450 Theilen Wasser auflöslich gefunden.

ser auf. Dagegen löst er sich in der Kälte in Gerbsäure mit dunkelblauer Farbe auf und die Lösung verliert durch einen Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure ihre Farbe, indem sie gelb wird und eine harzähnliche Gerbsäure absetzt, welche sich jedoch in vielem Wasser vollständig auflöst. Oxalsäure verhält sich zu dem Niederschlage auf dieselbe Weise. Von Weinsäure und Citronensäure wird der Niederschlag mit grünbrauner Farbe aufgelöst. Gegen Alkohol verhält sich der Niederschlag so, wie gegen Wasser. Ungeachtet dieser Niederschlag bei der Analyse einen Gehalt von 18,75 Procent Eisenoxyd auswies und demnach fast der Formel $\dddot{Fe} + 2C^{18}H^{5}O^{9} + 6\dot{H}$ entspricht, indem diese 16 Procent Eisenoxyd voraussetzt, so glaubt Wittstein doch, dass er mechanisch eingemengte Gerbsäure enthalte, weil Aether etwas von dieser Säure daraus auflöst. Nach dem Auswaschen mit Aether zeigte der Niederschlag auch einen Gehalt von 20,15 Procent Eisenoxyd, welches mit der Formel $2\dddot{Fe} + 3C^{18}H^{5}O^{9} + 9\dot{H}$ übereinstimmt, indem diese 20,1 Procent Eisenoxyd erfordert.

Wird die blaue Lösung verdunstet, woraus der oben erwähnte Niederschlag mit Gerbsäure gebildet worden ist, so erhält man einen dunkelblauen, harzigen, zusammenziehend schmeckenden Rückstand, welcher sich in Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe auflöst, und welcher, wenn man ihn mit Aether behandelt, Gerbsäure abgibt. Er enthält 13,49 Procent Eisenoxyd. Die Formel $2\dddot{Fe} + 5C^{18}H^{5}O^{9} + 15\dot{H}$ entspricht einem Gehalt von 13,12 Procent Eisenoxyd.

Setzt man Gerbsäure tropfenweise zu einer sehr verdünnten Lösung von acetylsaurem Eisenoxyd, so wird die Flüssigkeit zuletzt farblos, unter Bildung ei-

nes braunen Niederschlags, welcher nach dem Trocknen analysirt wurde und dabei einen Gehalt von 10 Atomen Eisenoxyd gegen 3 Atome Gerbsäure zu erkennen gab (welche letztere nach dem Verlust beim Glühen bestimmt wurde). **Wittstein** hält ihn für eine Verbindung von gerbsaurem Eisenoxyd mit Eisenoxydhydrat. Als er ein zweites Mal denselben Niederschlag darstellte, bekam er ein gerbsaures Eisenoxyd, welches 50 Procent Eisenoxyd enthielt, entsprechend der Zusammensetzung $= 3\dddot{Fe} + C^{18}\bar{H}^{5}O^{9} + 3\dot{\bar{H}}$, welche 53 Procent Eisenoxyd voraussetzt. Ein bei einer dritten Bereitung erhaltener Niederschlag zeigte einen Gehalt von 42,85 Procent Eisenoxyd, was der Formel $2\dddot{Fe} + C^{18}\bar{H}^{3}O^{9} + 3\dot{\bar{H}}$ entspricht.

Beim Eintropfen einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd in eine Lösung von Gerbsäure bildete sich ein Niederschlag, welcher 25 Procent Eisenoxyd enthielt, entsprechend der Formel $\dddot{Fe} + C^{18}\bar{H}^{5}O^{9} + 3\dot{\bar{H}}$. Tropft man dagegen eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in Gerbsäure, so bildet sich ein Niederschlag, welcher einigermassen der Formel $\dddot{Fe} + 2C^{18}\bar{H}^{5}O^{9} + 6\dot{\bar{H}}$ entspricht; derselbe Niederschlag wird auch erhalten, wenn man Gerbsäure zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd setzt.

Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure.

Wetherill [1]) hat die Gerbsäure durch Schwefelsäure in Gallussäure metamorphosirt. Er vermischte 100 Cubic Centim. Schwefelsäure von 1,84 specif. Gewicht mit 400 Cubic Centim. Wasser und löste darin 5 Grammen trockner Gerbsäure. Das Gemisch wurde so lange gekocht, bis es beim Erkalten krystallisiren wollte, und dann ruhig stehen gelassen. Von 100 Theilen Gerbsäure wurden 87,4 Theile Gallussäure

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 107.

erhalten, worin die Säure mit begriffen ist, welche in der Schwefelsäure-haltigen Flüssigkeit aufgelöst blieb.

Da Wetherill fand, dass seine Gerbsäure dabei, ausser 1 bis 2 Proc. von einer schwarzen, wahrscheinlich huminartigen Säure, nichts Anderes als Gallussäure hervorbrachte, so glaubt er, dass die beiden bei $+100^{0}$ getrockneten Säuren gleich zusammengesetzt und nur dadurch von einander verschieden seyen, dass die Gerbsäure eine doppelt so grosse Atomen-Anzahl von den Elementen enthalte, wie die Gallussäure. Diese Ansicht stützt sich jedoch nicht auf Versuche, sondern nur darauf, dass wenn man die für beide Säuren gefundene procentische Zusammensetzung mit einander vergleicht, die Uebereinstimmung seiner Meinung nach genügend erscheine.

Metamorphose der Caffeegerbsäure.

Rochleder[1]) hat die Metamorphose untersucht, welche die Caffeegerbsäure erleidet, wenn man sie in Verbindung mit Ammoniak der Einwirkung der Luft aussetzt. Die Caffeegerbsäure bereitet er auf die Weise, dass er das verdunstete Alkoholextract von Caffeebohnen in Wasser löst, die Lösung mit Bleizucker ausfällt, und den dabei gebildeten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die gelbe (also nicht reine) Lösung der Caffeegerbsäure in Wasser wird nun mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt und dann 36 Stunden lang dem Zutritt der Luft ausgesetzt, wobei sie anfangs gelb und dann blaugrün wird. Durch Zusatz von Essigsäure und Alkohol wird eine in der Lösung befindliche schwarze Säure ausgefällt. Aber die Lösung bekommt ihre blaugrüne Farbe wieder, wenn man sie von Neuem mit einer Basis sättigt. Wird die Lösung nach dem Abfiltriren der schwarzen

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 193.

Säure mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so erhält man einen blauen, sich etwas ins Grüne ziehenden Niederschlag, welcher im luftleeren Raume über Schwefelsäure und nachher bei $+ 100^{0}$ getrocknet sich aus $\dot{Pb}C^{14}H^{6}O^{7}$ zusammengesetzt zeigte. Ein anderes Bleisalz hatte die Zusammensetzung $= \dot{Pb}C^{14}H^{7}O^{8}$, und das daraus bereitete Barytsalz, welches eine blaugrüne Farbe hatte, war nach der Formel $\dot{Ba}^{2}C^{14}H^{8}O^{9}$ zusammengesetzt.

Viridinsäure.

Ohne sich wider diese Bereitungsweise seiner neuen Säure, welche er *Viridinsäure* nennt, irgend einen Einwurf zu machen, nimmt Rochleder die Formel der Viridinsäure in wasserfreiem Zustande $= C^{14}H^{6}O^{7}$ und dieselbe dadurch gebildet an, dass bei der Metamorphose der Caffeesäure $= C^{16}H^{8}O^{7}$ zwei Atome CH aus der Luft Sauerstoff aufgenommen und gleichzeitig die schwarze Säure gebildet hätten. Setzt man eine Lösung von viridinsaurem Ammoniumoxyd längere Zeit dem Zutritt der Luft aus, so färbt sie sich braun, und bei der Analyse der Bleioxyd-Verbindung, welche aus einer solchen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd erhalten wurde, fand Rochleder dieselbe zusammengesetzt nach der Formel $\dot{Pb} + 2C^{14}H^{5}O^{7}$, wonach er in seinen Augen die von ihm angenommene Zusammensetzung der Säure bestätigt erblickt, was aber wohl sonst nicht leicht ein Anderer einräumen möchte. Directe Prüfungen dieser Verbindungen auf etwa darin vorhandenen Stickstoff scheinen nicht gemacht worden zu seyn.

Gerbsäuren in Thea Bohea.

Rochleder [1]) hat ferner zwei von den in die Klasse der Gerbsäuren gehörenden Säuren examinirt, welche in den Blättern der Theepflanze enthalten sind.

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXIII, 202.

Die Gerbsäure wurde dadurch erhalten, dass er eine starke Abkochung von Thee mit einer Lösung von Bleizucker ausfällte. Der gebildete Niederschlag ist ein Gemisch der Verbindungen von Bleioxyd mit Gerbsäure, Boheasäure, einer krystallisirbaren nicht untersuchten Säure und mit einigen huminsäureähnlichen Säuren. Bei der Zersetzung des Niederschlags in Wasser durch Schwefelwasserstoff bleiben die schwarzen Säuren ungelöst zurück, während sich die anderen auflösen. Die Lösung wird im luftleeren Raume verdunstet, wobei sich ein gallertartiger Körper abscheidet, den man abfiltrirt. Nach dem Verdunsten bis zur völligen Trockne wird die Masse in wenig Wasser aufgelöst und diese Lösung mit Aether geschüttelt, wodurch die krystallisirbare Säure und ein wenig Gerbsäure ausgezogen werden. Die Wasserlösung enthält die Gerbsäure, welche dann durch Verdunsten erhalten wird. Nach einer damit ausgeführten Analyse will es scheinen, dass diese Gerbsäure mit der identisch ist, welche in der Eichenrinde enthalten ist, oder mit $C^{18}H^{9}O^{12}$.

Die *Boheasäure* wird erhalten, wenn man eine Abkochung des Thees im Sieden mit essigsaurem Bleioxyd ausfällt und den Niederschlag 24 Stunden lang in der Flüssigkeit verweilen lässt, worauf man ihn abfiltrirt. Wird das Filtrat dann mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher in absolutem Alkohol durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Lösung wird von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und dann mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol ausgefällt, wobei ein Niederschlag erhalten wird, welcher sich nach dem Trocknen bei $+100^{0}$ aus $\dot{P}b\,C^{7}H^{5}O^{6}$ zusammengesetzt zeigte. Ein auf andere Weise bereitetes Bleisalz war nach der Formel Boheasäure.

$\dot{P}b^2C^7H^4O^5$ zusammengesetzt, und ein Salz, welches jedoch nicht noch einmal wieder dargestellt werden konnte, zeigte sich aus $\dot{P}bC^7H^5O^4$ bestehend, und ein Barytsalz wurde von $\dot{B}aC^7H^5O^6$ ausgemacht.

Reine Boheasäure wird dadurch erhalten, dass man das Bleisalz derselben mit Alkohol anrührt und Schwefelwasserstoff hineinleitet. Die abfiltrirte Lösung wird im luftleeren Raume verdunstet, die zurückbleibende Säure in Wasser aufgelöst und diese Lösung wieder im luftleeren Raume verdunstet. Die dabei erhaltene Boheasäure ist blassgelb, ähnlich der Eichengerbsäure, schmilzt bei + 100° zu einer harzähnlichen, ausdehnbaren, rothen Masse. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und sie zerfliesst leicht. Bei der Analyse fand Rochleder die getrocknete Säure nach der Formel $C^7H^5O^5 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt. Die Resultate der Analyse waren nämlich:

	Gefunden	Berechnet
C^7	44,2	44,2
H^5	5,8	5,3
O^5	50,0	50,6

Da Rochleder, wie es scheinen will, auf den Grund des einmal erhaltenen Bleisalzes die Formel $C^7H^5O^4$ als den Ausdruck der Zusammensetzung der wasserfreien Boheasäure annimmt, so macht er aufmerksam sowohl auf die nahe Uebereinstimmung der Boheasäure mit der Gallussäure, von welcher sie sich nur durch 1 Atom Wasser unterscheidet, als auch darauf, dass 2 Atome Boheasäure = 1 Atom Viridinsäure + O.

Bereitung der Valeriansäure.

T. und H. Smith[1]) geben folgende Vorschrift zur Bereitung der Valerianasäure: die Valerianawurzel wird mit ihrer gleichen Volummenge Wasser und, für je-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XI, 16.

des Pfund Wurzeln, mit 1 Unze kohlensaurem Natron einige Stunden gekocht, indem das dabei verdunstende Wasser fortwährend wieder ersetzt wird, die Lösung abgeschieden, der Rückstand ausgepresst, noch zwei Mal nach einander mit siedendem Wasser behandelt, und alle drei Abkochungen vermischt, worauf man sie mit 3,6 Drachmen Schwefelsäure für jedes Pfund Wurzeln versetzt und destillirt, bis ¾ übergegangen sind. Dieses Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, durch Verdunsten concentrirt, die concentrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt und wieder destillirt, wobei dann die Valerianasäure auf gewöhnliche Weise gewonnen wird. Die Verf. geben an, dass auf diese Weise nicht allein mehr Säure (4 Scrupel aus jedem Pfund Wurzeln) erhalten werde, sondern dass auch die Operation viel rascher ausgeführt werden könne.

Aschoff[1]) empfiehlt die Säure mit Wasser auszuziehen, ohne, wie es Einige thun, eine fremde Säure zuzusetzen, weil in diesem Falle auch Essigsäure und Ameisensäure mit überdestillirt erhalten werden, die, gleichwie die Valerianasäure, neben Aepfelsäure in der Valerianawurzel enthalten sind. Riegel's Angabe, nach welcher valeriansaures Ammoniumoxyd sublimirbar seyn sollte, konnte Aschoff nicht bestätigt finden.

Nach Thibault[2]) bildet sich die Valeriansäure auf Kosten des Valerianaöls. Als er die Beobachtung gemacht hatte, dass über die Valerianawurzel abdestillirtes und dann mit Barytwasser neutralisirtes Wasser nach einigen Tagen wieder sauer wurde, stellte er folgende Versuche an:

---

1) Archiv der Pharm. XLVIII, 275.

2) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 161.

Eine Lösung des Oels in reinem Wasser reagirte nach 1 Monat sauer, wenn während der Zeit die Luft Zutritt gehabt hatte. Dasselbe fand nicht in einem verschlossenen Gefässe statt. Wurde das Oel mit trocknem Kalikalk vermischt, so erhielt es sich unverändert sowohl in einem verschlossenen als auch in einem offenen Gefässe. Wurden 2 Theile Valerianaöl mit 1 Theil Kalihydrat und 1 Th. Wasser vermischt, so nahm das Gemisch sogleich Honig-Consistenz und eine rothe Farbe an. Wasser schied das Oel unverändert wieder ab, was auch stattfand, wenn das Gemisch 1 Monat lang in einem verschlossenen Gefässe gestanden hatte. Wurde aber das Gemische 1 Jahr lang in Berührung mit der Luft stehen gelassen, so war das Oel vollständig in valeriansaures Kali verwandelt worden, welches sich in kleinen Krystallen in der Flüssigkeit abgesetzt hatte. In Folge dieser Beobachtungen erklärt Thibault, mit der Annahme, dass die Zusammensetzung des Oels durch die Formel $C^{10}H^{10}O^{2}$ repräsentirt werde, die Bildung der Valerianasäure auf die Weise, dass 1 Atom von dem Oel 2 Atome Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und damit geradezu in $C^{10}H^{9}O^{3} + \dot{H}$ übergeht.

Inzwischen ist diese Bildung der Valeriansäure auf Kosten des Valerianaöls von Leudet [1]) geläugnet worden. Brun-Buisson hatte angegeben, dass man 15 Grammen valeriansaures Zinkoxyd aus jedem Kilogramm Valerianawurzel erhalte, wenn man 4 Kilogrammen Valerianawurzel mit einer Lösung von 240 Grammen saurem chromsaurem Kali und 400 Grammen Schwefelsäure und 25 Liter Wasser destillire, das Uebergehende 4 Mal nach einander auf den Rückstand

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 444.

zurückgiesse und davon wieder abdestillire, und dann das zuletzt erhaltene Destillat mit kohlensaurem Natron sättige. Diese Angabe wurde dann von Lefort bestätigt. Aber Leudet hat sie nun wiederholt und er hat gefunden, dass man allerdings 14,8 Grammen von einem krystallisirten Salz bekomme, welches jedoch nur von schwefelsaurem Zinkoxyd ausgemacht werde, und ausserdem 18 Grammen von einer unkrystallisirbaren Masse, bestehend aus etwas schwefelsaurem Zinkoxyd, wenig valeriansaurem Zinkoxyd und grösstentheils von dem Zinksalz einer eigenthümlichen durch Oxydation entstandenen organischen Säure, welche nicht Valeriansäure ist. Ausserdem hat Leudet folgende Versuche angestellt, um zu erfahren, ob unter gewissen Umständen die Ausbeute der Valeriansäure grösser werde. 8 Kilogrammen Valerianawurzeln wurden mit Wasser und etwas Schwefelsäure durchfeuchtet. Dann wurden 20 Liter Wasser davon abdestillirt und das mit übergegangene Oel davon abgeschieden und in 2 Theile getheilt. Die eine Hälfte des ersten Theils wurde mit Kalk neutralisirt, das Kalksalz mit Salpetersäure zersetzt, der Destillation unterworfen und das Destillat mit Zinkoxyd gesättigt, wobei 4,5 Grammen valeriansaures Zinkoxyd für jedes Kilogramm Valerianawurzel erhalten wurden. Die zweite Hälfte wurde 4 Wochen dem Zutritt der Luft ausgesetzt stehen gelassen und dann auf dieselbe Weise behandelt, wobei nur 4,2 Grammen Zinksalz erhalten wurden. Der zweite Theil des Valerianaöls wurde ebenfalls 4 Wochen lang in Berührung mit der Luft stehen gelassen, nachdem er mit 20 Liter Wasser vermischt worden war, und dann mit Zinkoxyd behandelt; aber dabei wurde nur eine Spur von valeriansaurem Zinkoxyd erhalten.

Valeriansaures Zinkoxyd. Larocque und Huraut[1]) geben an, dass das valeriansaure Zinkoxyd, wie es im Handel vorkommt, häufig bis zu dem Grade mit buttersaurem Zinkoxyd verfälscht sei, dass dieses letztere Salz den grösseren Theil davon ausmache. Da diese beiden Salze in ihren physikalischen Eigenschaften einander sehr ähnlich sind, indem beide weisse, leichte, perlmutterglänzende Schuppen bilden und schwierig auch durch den Geruch unterschieden werden können, so geben sie an, dass eine solche Verfälschung am besten durch das Verhalten des Salzes gegen eine concentrirte Lösung von acetylsaurem Kupferoxyd entdeckt werden könne. Die Buttersäure bewirkt darin sogleich einen blauweissen Niederschlag, die Valeriansäure dagegen nicht. Schüttelt man aber die letztere Säure damit durch, so scheiden sich grüne öläbnliche Tropfen ab, die sich einem Theil nach an dem Boden befestigen, aber einem anderen Theil nach auf der Oberfläche schwimmen und dabei wie Fett an den Wänden des Glases haften. Nach einiger Zeit verwandeln sich jedoch diese Tropfen in ein krystallinisches blaugrünes Pulver.

Valeriansaures Eisenoxyd. Rieckher[2]) hat eine Lösung von krystallisirtem Eisenchlorid mit valeriansaurem Natron im Ueberschuss zersetzt. Der sich bildende Niederschlag ist klumpig und hell braunroth, wird aber beim Umrühren dunkler roth. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur ist er spröde, erweicht bei + 40°, nimmt aber in der Luft seine Sprödigkeit wieder an. Bei + 100° verliert das lufttrockne Salz 16,46 Proc. Wasser, welches jedoch Rieckher als mechanisch

1) Jahrbuch für pract. Pharm. XIV, 57.
2) Daselbst, XV, 151.

eingemengt betrachtet, so dass das Salz wasserfrei und nach der Formel $2\dddot{Fe}\,\overline{Vl}^3 + \dddot{Fe}\,\overline{Vl}$ zusammengesetzt ist. Dasselbe Verhältniss zwischen Säure und Oxyd hat Wittstein[1]) schon früher angegeben.

Zersetzung des valeriansauren Kali's durch den elektrischen Strom.

Kolbe[2]) hat eine gesättigte Lösung von neutralem valeriansaurem Kali in der Kälte der Einwirkung eines elektrischen Stroms von einer 6paarigen Kohlen-Zinkbatterie, an welcher Platinbleche als Elektroden angewandt wurden, ausgesetzt. Es entwickelten sich Wasserstoffgas, Kohlensäuregas und ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, während eine ölartige Flüssigkeit an der Oberfläche abgeschieden wurde, die einen angenehmen Aethergeruch hatte. Die Lösung enthielt dann hauptsächlich kohlensaures Kali.

Das Oel besteht aus zwei Körpern, einem Sauerstoff-haltigen und einem Sauerstoff-freien. Durch Behandeln desselben mit einer Lösung von Kali in Alkohol wird der erstere zersetzt und das Sauerstoff-freie Oel rein erhalten. Dieses Oel ist leicht, farblos, aromatisch, unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und in Aether, kocht bei + 108°, ohne dass es sich verändert, und es ist nach der Formel C^8H^9 zusammengesetzt. Sauerstoff und Jod wirken nicht darauf ein, aber Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure bilden damit neue Producte, in welchen diese Agentien enthalten sind.

Das Sauerstoff-haltige Oel konnte nicht rein erhalten werden, aber Kolbe vermuthet, dass es eine Verbindung von Valeriansäure mit dem Oxyd des eben angeführten Kohlenwasserstoff sei. Die Lösung von Kali in Alkohol, mit welcher es zersetzt worden

---

1) Berzelius' Jahresbericht, XXVI, 465.
2) Philosophic. Magaz. XXXI, 348.

war, enthielt viel valeriansaures Kali, aber Kolbe vermochte wegen der vorhandenen geringen Quantität nicht den Alkohol = $C^8 H^5 O^2$ abzuscheiden, der sich seiner Ansicht nach gebildet haben musste.

Der Kohlenwasserstoff, welcher sich während der Operation gasförmig entwickelte, ist dem ölbildenden Gase analog, aber er hat ein doppelt so grosses specif. Gewicht. Er riecht eigenthümlich aromatisch, vereinigt sich im Dunkeln mit Chlor und bildet damit eine schwere, ölartige Flüssigkeit, sehr ähnlich dem Elaylchlorür. Er ist nach der Formel $C^8 H^8$ zusammengesetzt.

Die Bildung der vorstehenden Producte erklärt Kolbe mit der Annahme, dass die Valeriansäure eine mit $C^8 H^9$ gepaarte Oxalsäure sey. Die Oxalsäure wird durch hinzugekommenen Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt, während sich ein anderer Theil mit dem Kohlenwasserstoff vereinigt und damit ein Oxyd bildet, welches mit einer anderen Portion Valeriansäure eine Aetherart = $C^8 H^9 O + C^{10} H^9 O^5$ bildet. Ein anderer Theil des Radicals wird wahrscheinlich im Bildungsmomente in Wasserstoff und in $C^8 H^8$ zersetzt, was durch den Umstand bestätigt wird, dass sich der ölartige Körper nicht bildet, wenn die Lösung des Salzes bei der Zersetzung warm ist.

Im Vorbeigehen bemerkt Kolbe, dass Buttersäure und Acetylsäure durch den elektrischen Strom auf dieselbe Weise zersetzt werden. Die Essigsäure gibt dabei nur gasförmige Producte, welche Methyloxyd zu enthalten scheinen. Die Buttersäure gibt ausserdem ein flüchtiges Oel = $C^6 H^7$.

Wassergehalt der tartrylsauren Salze.

In Bezug auf die verschiedenen Angaben, welche wir über den Wassergehalt in einigen tartrylsauren

Doppelsalzen haben, hat Berlin [1]) das Verhalten dabei genauer studirt.

Neutrales tartrylsaures Kali ist $= 2\dot{K}\ddot{\overline{\mathrm{Tr}}} + \dot{H}$, wie Dumas und Piria schon früher gefunden haben, gleichgültig ob das Salz durch freiwillige Verdunstung seiner Lösung krystallisirt oder durch Verdunsten in der Wärme bis zu einer Salzmasse erhalten worden ist. Das Salz verliert bei + 100° nichts am Gewicht, aber bei + 180° gehen 3,8 Procent Wasser daraus weg, und dieses Wasser rührt nicht von einer Metamorphose der Weinsäure her.

Tartrylsaures Natron-Kali enthält nicht 8 Atome Wasser, wie Dumas und Piria angegeben haben, sondern 7 Atome, wie Schaffgotsch, Mitscherlich und Fresenius gefunden haben.

Tartrylsaures Antimonoxyd-Kali. Berlin untersuchte dieses Salz, wie es unter den folgenden verschiedenen Umständen erhalten worden war: 1) Durch Krystallisiren einer im Sieden gesättigten Lösung beim Erkalten bis zu + 10° 2) Durch Abscheiden in Gestalt eines Krystallpulvers beim Abkühlen einer heissen gesättigten Lösung in mit Wasser vermischtem Schnee unter Umrühren. 3) Durch Absetzen beim Verdunsten einer Lösung in einer Temperatur von + 50°. 4) Durch ähnliches Absetzen beim Verdunsten bei + 40°. Das unter allen diesen verschiedenen Umständen erhaltene Salz enthält 1 Atom Wasser, welches bei + 100° langsam aber vollständig daraus weggeht. Etwas darüber und völlig bei + 140° geht ein zweites Atom Wasser weg und bei + 200° bis + 220° ein drittes, worauf aber das Salz keine Tartrylsäure mehr enthält, sondern von

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. IV, 227.

$\dot{K}C^4HO^4 + \ddot{Sb}C^4HO^4$ ausgemacht wird, was durch eine Analyse bestätigt wurde. Es wäre interessant gewesen, wenn **Berlin** das bei der letzten Temperatur erhitzte Salz mit Wasser behandelt hätte, um zu erfahren, ob das Salz die verlorenen Wasseratome dabei wieder aufnimmt, oder ob dann das Salz der neuen Säure = C^4HO^4 beim Verdunsten anschiesst. Ausserdem ist es nicht entschieden, dass der Wasserverlust beide Glieder in den Salzen getroffen hat, sondern es ist auch möglich, dass das Kali-Glied sich als weinsaures Salz erhalten hat, während das andere Glied in ein mellithsaures oder in ein Salz von einer damit isomerischen Säure übergegangen ist. Dasselbe kann auch bei einigen der folgenden Salze bemerkt werden.

Tartrylsaures Antimonoxyd-Ammoniumoxyd krystallisirt mit zwei verschiedenen Wassergehalten. Das Salz mit 1 Atom Wasser, welches in der Form des Brechweinsteins anschiesst, bildet grosse Krystalle wenn man eine concentrirte Lösung bei + 50° bis + 60° anschiessen lässt. Bei gewöhnlicher Temperatur, aber noch rascher bei + 70° bis + 80° geht dieses 1 Atom Wasser daraus weg. Bei + 100° gehen noch 2 Atome Wasser daraus fort, worauf das Salz die Elemente der empirischen Formel $\dot{N}H^4 + \ddot{Sb} + 2C^4HO^4$ entsprechend enthält. Das Salz kann bis zu + 200° erhitzt werden, ohne dass es Ammoniak abgibt, was den Angaben von **Dumas** und **Piria** so wie von **Buchner** widerspricht.

Das mit einem anderen Wassergehalt existirende Salz wird in Gestalt eines Krystallmehls erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung in einer Kältemischung abkühlt. Es wird auch zuweilen bei der

freiwilligen Verdunstung gebildet, entweder allein oder gemengt mit dem vorhergehenden. Es bildet dann grosse, vierseitige, platte Prismen, welche leicht verwittern. Dieses Salz enthält 4 Atome Wasser, aber bei + 100° gehen 5 Atome Wasser daraus weg, so dass das Salz nach dem Trocknen bei dieser Temperatur nach der Formel $\dot{N}H^4C^4H^2O^5 + \dddot{S}bC^4HO^4$ zusammengesetzt ist.

Tartrylsaure Antimonoxyd-Baryterde enthält 5 Atome Wasser auf 2 Atome Salz. Bei + 100° verliert das Salz 2 Atome Wasser und bei + 250° noch einmal 2 Atome, worauf die Zusammensetzung desselben mit der Formel $\dot{B}aC^4HO^4 + \dddot{S}bC^4HO^4$ repräsentirt werden kann.

Tartrylsaures Antimonoxyd-Silberoxyd ist wasserfrei. Berlin gibt an, dass er beim Erhitzen des Salzes über + 100 den Wasserverlust nicht, wie Wallquist, Dumas und Piria angeben, hätte auf 4,28 Proc. bringen können, ohne dass es angefangen habe, gefärbt und zerstört zu werden.

Tartrylsaures Wismuthoxyd-Kali.

Schwarzenberg[1]) hat eine Lösung von Weinstein mit Wismuthoxyd gekocht, welches letztere auf nassem Wege durch Digestion von basischem salpetersaurem Wismuthoxyd mit Kali dargestellt worden war. Das Filtrat war klar, dickflüssig, trübte sich nicht durch Wasser, aber es wurde, gleichwie eine Lösung von Brechweinstein, durch Mineralsäuren gefällt. Beim Concentriren des Filtrats im Wasserbade setzt sich ein schweres krystallinisches Pulver von rein weisser Farbe ab. Dieses Pulver wird durch Wasser zersetzt und es geht dann trübe durch ein Filtrum, wenn man versucht, das Abgeschiedene ab-

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 244.

zufiltriren. Das Gemisch klärt sich langsam, die Flüssigkeit reagirt dann sauer und enthält nun kein Wismuthoxyd mehr aufgelöst. Das bei + 100° getrocknete Salz wurde bei der Analyse aus $\dot{K}C^4HO^4 + \ddot{B}iC^4HO^4$ zusammengesetzt gefunden.

Brenzweinsäure und ihre Salze.

Arppe [1]) hat die Brenzweinsäure untersucht. Er bereitet sie auf die Weise, dass er Weinsäure und gepulverten Bimstein zu gleichen Gewichtstheilen vermischt und das Gemisch dann allmälig in einer Retorte erhitzt, bis sich keine Destillationsproducte mehr bilden. Durch den Bimstein wird das Uebersteigen der Masse in der Retorte verhindert, so wie er auch den Vortheil hat, dass die theerartigen Producte in geringerer Menge gebildet werden, dass die Destillation gleichmässiger vor sich geht, und dass man in Folge dieser Umstände eine grössere Quantität Brenzweinsäure bekommt. Nach beendigter Destillation wird das Uebergegangene mit etwas Wasser verdünnt, der Theer abgeschieden, das Liquidum filtrirt und bis zur Krystallisation verdunstet. Anstatt die erhaltene unreine Säure mit Salpetersäure zu reinigen, kann man sie auch in dünnen Schichten auf Löschpapier ausbreiten, und eine Glasglocke darüber stellen, welche inwendig mit Alkohol befeuchtet worden ist, welcher, wiewohl er auch die Säure auflöst, doch vorzugsweise die fremden und färbenden Stoffe auszieht. Bei der Bereitung aus Weinsäure mit Bimstein erhält man nach einer Mittelzahl 7 Procent Brenzweinsäure vom Gewicht der Weinsäure.

Auf diese Weise gereinigt wird die Brenzweinsäure bei der Krystallisation zuweilen in 2 Linien

1) De Acido pyrotartarico. Specimen academicum. Helsingforssiae, 1847.

langen, durchsichtigen, klinorhombischen Prismen erhalten, deren Enden mit mehreren Zuspitzungsflächen versehen sind. Wenn sie rein ist, so hat sie keine Neigung zu effloresciren beim Verdunsten ihrer Lösung; enthält aber die Lösung Salpetersäure, so findet das Effloresciren leicht statt. Sie schmilzt bei + 100°, kocht bei + 190°, worauf sich aber der Kochpunkt allmälig auf + 220° erhöht, und beim Erkalten erstarrt fast der ganze geschmolzene Theil zu einer krystallinischen, weissen, glanzlosen Masse. Bei + 20° löst sie sich in ihrer $1\frac{1}{8}$fachen Gewichtsmenge Wassers. Beim Kochen und Verdunsten ihrer Lösung wird sie weder zersetzt noch gefärbt. Alkohol und Aether lösen sie leicht auf. Von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure wird sie unzersetzt aufgelöst, aber im Sieden wird sie durch Schwefelsäure braun gefärbt.

Arppe hat die Brenzweinsäure, wie sie auf verschiedene Weise erhalten wird, nämlich a) aus Weinsäure, b) aus saurem weinsaurem Kali und c) aus Weinsäure mit Bimstein, analysirt, und er hat gefunden, dass sie immer dieselbe Zusammensetzung hat:

	Gefunden			Berechnet
	a	b	c	
C^5	45,50	45,57	45,57	45,45
H^4	6,09	5,93	6,02	6.06
O^4	48,41	48,50	48,41	48,49.

Sie ist also $= C^5H^3O^3 + \dot{H}$, wie schon Pelouze gefunden hat. Die Zusammensetzung ihres Silbersalzes ist nämlich $= Ag\,C^5H^5O^3$, wie dieses aus den folgenden Bestimmungen zu ersehen ist:

	Gefunden		Berechnet
C^4	17,36		17,34
H^5	1,88		1,73
O^4	18,58		18,50
Ag	62,18	62,40	62,43.

Die Bildung der Brenzweinsäure aus Weinsäure bei der Destillation besteht also einfach darin, dass von

2 Atomen Weinsäure = $C^8H^4O^{10}$ treten aus
3 Atome Kohlensäure = $C^3 \quad O^6$, so dass
übrig bleibt = $C^5H^4O^4$, oder
1 Atom krystallisirter Brenzweinsäure.

Wird die krystallisirte Brenzweinsäure gekocht, so stösst sie saure Dämpfe aus und verwandelt sich dabei in einen Körper, welcher ganz andere Eigenschaften, wie die Brenzweinsäure, besitzt. Lässt man sie dann erkalten, so schiesst daraus zwar ein wenig von der Säure wieder an, aber die dicke ölartige Lösung hat nicht mehr saure Eigenschaften. Unterwirft man die Brenzweinsäure der Destillation, so verhält sich das Uebergehende eben so. Durch Kochen mit Wasser, oder durch längere Berührung mit Wasser kehrt jedoch das ölartige Liquidum wieder in Brenzweinsäure zurück. Wird die Brenzweinsäure mit verglaster Phosphorsäure vermischt und dann destillirt, so erhält man eine grössere Menge von diesem ölartigen Liquidum in einem reineren Zustande, d. h. frei von zugleich gebildeten brenzlichen Producten. In seinem reinsten Zustande ist dieses Liquidum farblos. Es schmeckt etwas herbe, riecht bei + 40° sauer, verändert sich noch nicht bei — 10°, kocht bei + 230° und verflüchtigt sich fast ohne Rückstand. Es verändert die Farbe des Lackmuspapiers nicht, wird von Alkohol leicht aufgelöst, aber von Wasser nur unbedeutend, weshalb es auch in Gestalt eines Oels abgeschieden wird, wenn man die Lösung desselben in Alkohol mit Wasser vermischt. Allmälig wird es jedoch von Wasser aufgenommen, indem es vorher in Brenzweinsäure übergeht. Da-

nach sah es aus, dass dieser ölartige Körper von wasserfreier Brenzweinsäure = $C^5 H^3 O^3$ ausgemacht werde, und diese Vermuthung fand sich bei der Analyse desselben völlig bestätigt:

	Gefunden		Berechnet
	a	b	
C^5	51,79	52,65	52,63
H^3	5,31	5,20	5,26
O^3	42,90	42,15	42,11.

Das unter a angeführte analytische Resultat wurde bei der Analyse der Portion erhalten, welche am Ende bei der Bereitung dieses Körpers überging, und das unter b angeführte Resultat von einer im Anfange der Destillation übergegangenen Portion.

Neutrales brenzweinsaures Kali krystallisirt in kleinen prismatischen Blättern, welche in feuchter Luft zerfliessen, aber in einer trocknen Luft auf eine solche Weise verändert werden, dass sie Wasser abgeben und dabei in eine warzenähnliche Masse von einem viel grösseren Volum übergehen, die sich jedoch unter einem Mikroscope als ein Haufwerk von kleinen Krystallen ausweist. Wie viel Wasser die erwähnten Krystalle enthalten, konnte nicht erforscht werden. Von Alkohol wird dieses Salz leicht aufgelöst, aber eine gesättigte Lösung davon in Alkohol schlägt sich in Gestalt eines Oels nieder, wenn man sie in concentrirten Alkohol tropft. Das in der Luft veränderte Salz enthält noch 1 Atom Wasser, welches bei + 200° daraus weggeht, worauf es in Alkohol unlöslich ist. In einer Temperatur von + 200° schmilzt das wasserfreie Salz. Das Salz ist = $\dot{K}p\bar{T} + \dot{H}$.

Saures brenzweinsaures Kali, $\dot{K}p\bar{T} + \dot{H}p\bar{T}$ krystallisirt in grossen geschobenen, durchsichtigen,

rhombischen Prismen. Es bleibt in der Luft vollkommen glänzend, ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, und verliert durch Trocknen bei + 200° nichts an Gewicht.

Neutrales brenzweinsaures Natron, $\dot{N}a\ p\overline{T} + 6\dot{H}$, schiesst in grossen Blättern an, fatiscirt leicht in der Luft, und verliert bei + 200° alle 6 Atome Wasser. Das *saure Salz*, $\dot{N}a\ p\overline{T} + \dot{H}\ p\overline{T}$, krystallisirt in kleinen, vierseitigen, rhombischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in Alkohol. Es verliert bei + 200° nichts an Gewicht.

Neutrales brenzweinsaures Ammoniumoxyd scheint durch Verdunsten seiner Lösung in Wasser nicht erhalten werden zu können, weil dabei auch Ammoniak weggeht und dann ein *saures Salz*, $\dot{N}H^4 p\overline{T} + \dot{H}\ p\overline{T}$, in klinorhombischen Octaedern anschiesst, deren Winkel an der Basis 112° und 68° sind. Zuweilen finden sich daran gewisse Abstumpfungsflächen, so dass sie als geschobene vierseitige Prismen erscheinen. Im Uebrigen sind die Krystalle durchsichtig und sehr gross. In Alkohol ist das Salz schwer auflöslich. Bei + 100° verliert es nichts an Gewicht, aber bei + 140° fängt es an zersetzt zu werden.

Brenzweinsaure Baryterde, $\dot{B}a\ p\overline{T} + 2\dot{H}$, krystallisirt in kleinen, geschobenen, rhombischen Prismen, ist löslich in Wasser aber unlöslich in Alkohol. Bei + 100° verliert es die Hälfte des Wassers und bei + 160° die zweite Hälfte. Ein *zweifach-saures Salz*, $\dot{B}a\,p\overline{T} + \dot{H}\ p\overline{T} + 2\dot{H}$, wird in unregelmässigen krystallinischen Formen erhalten, ist leicht löslich in Wasser, und wird durch Alkohol auf eine solche Weise zersetzt, dass sich das neutrale Salz abscheidet und die Säure in dem Alkohol aufgelöst bleibt.

Bei + 90° verliert es die Hälfte seines Krystallwassers und bei + 150° dasselbe ganz; aber in dieser letzteren Temperatur fängt auch etwas Brenzweinsäure an wegzugehen. Ein *weniger saures Barytsalz*, $3\dot{Ba}\,p\overline{T} + 2\dot{H}\,p\overline{T} + 3\dot{H}$, wird häufig erhalten, wenn man versucht, das zweifach-saure Salz umzukrystallisiren, wobei es sich dann absetzt theils in kleinen 4 und 6 seitigen Prismen und theils in krystallinischen Büscheln, welche nach einigen Tagen in das prismatische Salz übergehen. Gegen Alkohol verhält es sich eben so wie das saure Salz.

Brenzweinsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\,p\overline{T} + \dot{H}$, schiesst beim Verdunsten der Lösung desselben prismatisch an. Durch Alkohol wird es aus seiner Lösung in Wasser niedergeschlagen. Das *zweifach-saure Salz* krystallisirt in kleinen sechsseitigen Blättern. Durch Alkohol wird es zersetzt in neutrales Salz und in freie Säure. Bei + 130° verliert es sein Wasser und bei + 135° fängt es an Säure abzugeben.

Brenzweinsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\,p\overline{T} + \dot{H}$, löst sich leicht auf, wenn man die Säure mit kohlensaurem Kalk behandelt, und sie setzt sich dann beim Verdunsten in kleinen vierseitigen Prismen ab. Von Säuren, selbst von Essigsäure, wird sie leicht aufgelöst, aber sie erfordert, nachdem sie sich einmal abgesetzt hat, ihre 100fache Gewichtsmenge Wassers, um völlig aufgelöst zu werden. In Alkohol ist sie unlöslich. Bei + 160° verliert sie das Wasser. Arppe gibt ausserdem die Existenz eines sauren Kalksalzes = $\dot{Ca}\,p\overline{T} + \dot{H}\,p\overline{T} + 2\dot{H}$ an, welches durch Verdunsten einer Lösung des neutralen Salzes in freier Brenzweinsäure erhalten werden soll, aber ungeachtet es anders zu krystallisiren scheint, wie sowohl das neu-

Salz als auch die Säure,
roblematisch angesehen w
ensweinsaure Talkerde, w
ähnlichen Masse erhalten.
von kohlensaurer Talkerde
chwefelsäure verdunstet
+ 4H. Bei + 90° verlie
sers und bei + 170°
die Säure anfängt sich
an eine Lösung von
zur Syrupconsistenz und
ser hinzu, so schiessen
nen daraus an, welche
werden. Diese verlieren
30°. Beide Salze sind

saure *Thonerde*, 2Al pT
ich durch doppelte
Pulver, welches leicht
geht das nicht

ure *Beryllerde* wird als
rhalten, wenn man die
in der Säure verdunstet.
nach der Formel G pT
Das Salz schmilzt bei
ure abzugeben, und bei
rmel G pT⁵ zusammengesetzt

Manganoxydul, Mn pT
Bei + 200° verliert es

Eisenoxyd. Ein ...

…$5\dot{H}\,p\overline{T} + 3\dot{H}$ wird als eine krystallini-
…erhalten, wenn man die Säure in der
…sch bereitetem Eisenoxydhydrat behandelt.
…t auflöslich in Wasser und wird die Lö-
… sauren Salzes mit Alkohol vermischt, so
… sich, indem ein neutrales Salz $= \ddot{Fe}\,p\overline{T}^5$
…lagen wird, während freie Brenzweinsäure
… Eisenoxydsalz aufgelöst bleibt. Das neu-
…löst sich nicht in Wasser. Löst man Ei-
…ydrat in der Wärme in Brenzweinsäure auf,
…nichts mehr aufnehmen will, so bekommt man
…ung von einem basischen Salze, dessen Zu-
…setzung nach dem Verdunsten $= \ddot{Fe}\,p\overline{T} + 5\dot{H}$
…ses Salz wird auch niedergeschlagen, wenn
…enzweinsaures Natron zu einer möglichst neu-
…Lösung von Eisenchlorid setzt, welches letztere
…r Sättigung nicht mit Ammoniak versetzt wor-
…n darf. Das Salz verliert bei $+ 200^0$ drei
… Wasser. Wird ein Eisenchlorid mit Ammo-
…ersetzt und dann brenzweinsaures Natron hin-
…igt, so schlägt sich ein anderes basisches Salz
… $= \ddot{Fe}^2\,p\overline{T}^3 + 3\dot{H}$, welches im äusseren An-
… dem auf dieselbe Weise ausgefällten basischen
…steinsaurem Eisenoxyd sehr ähnlich ist. Setzt
… dagegen Ammoniak so lange zu einer Lösung
… Eisenchlorid, bis gerade zur Abscheidung von
…enoxyd möglich ist, so schlägt brenzweinsaures
…von daraus das Salz $\ddot{Fe}^5\,p\overline{T} + 3\dot{H}$ nieder. Di-
…irt man endlich diese basischen Salze mit Ammo-
…ak, so gehen sie in das basische Salz $= \ddot{Fe}^9\,p\overline{T}$
… $10\dot{H}$ über, dessen entsprechende Verbindung von
…ernsteinsäure schon früher bekannt geworden ist.

Brenzweinsaures Eisenoxydul hat nicht dargestellt

werden können, indem es sich leicht in der Luft oxydirt.

Brenzweinsaures Nickeloxydul. Das *saure Salz* $= \dot{Ni}\,p\bar{T} + 3\dot{H}\,p\bar{T} + 2\dot{H}$, wird erhalten, wenn man die Säure mit Nickeloxydulhydrat behandelt. Die Lösung gibt beim Verdunsten zuerst eine grüne, gummiartige und darauf eine krystallinische Masse. Die Lösung davon wird nicht durch Alkohol zersetzt. Wird aber das Salz eingetrocknet und dann mit Alkohol behandelt, so löst dieser die Säure auf, mit Hinterlassung des *neutralen Salzes* $= \dot{Ni}\,p\bar{T} + 2\dot{H}$ im krystallinischen Zustande. Bei $+ 200^{0}$ verliert das neutrale Salz nur die Hälfte von seinem Wasser.

Brenzweinsaures Kobaltoxydul. Ein *saures Salz* wird auf dieselbe Weise, wie das Nickelsalz, erhalten, aber es konnte nicht so rein erhalten werden, dass es analysirt zu werden verdiente. Behandelt man das saure Salz mit Alkohol, so bleibt ein *basisches Salz* ungelöst zurück, welches eine schöne rosenrothe Farbe hat, und nach der Formel $\dot{Co}\,p\bar{T} + 4\dot{Co} + 6\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Durch Versetzen des sauren Salzes mit kaustischem Ammoniak wird eine Ammoniak-Verbindung erhalten, die ein krystallinisches rosenrothes Pulver ist, welches durch Wasser zersetzt wird.

Brenzweinsaures Zinkoxyd. Löst man Zink in der Wärme in der Säure auf, so erhält man nach dem Verdunsten der Lösung bis zur Trockne einen Rückstand, welcher beim Behandeln mit Alkohol $\dot{Zn}\,p\bar{T} + \dot{H}$ ungelöst zurücklässt. Wird kohlensaures Zinkoxyd bis zur Sättigung in Brenzweinsäure aufgelöst und die Lösung verdunstet, so scheidet sich eine gummiähnliche Salzmasse ab, deren Zusammensetzung =

$\dot{Zn}\,p\bar{T} + 3\dot{H}$ ist, und welche bei + 200° zwei Atome Wasser verliert. Wird das trockne neutrale Salz mit Wasser behandelt, so bleibt ein weisses basisches Zinkoxydsalz = $\dot{Zn}\,p\bar{T} + \dot{Zn} + \dot{H}$ ungelöst zurück.

Brenzweinsaures Kadmiumoxyd wird erhalten, wenn man kohlensaures Kadmiumoxyd in der Säure auflöst und die Lösung verdunstet. Das dabei erhaltene Salz ist = $\dot{Cd}p\bar{T} + 3\dot{H}$. Es verliert bei + 200° zwei Atome Wasser. Vermischt man die Lösung dieses Salzes in Wasser mit Alkohol, so schlägt sich daraus das neutrale Salz mit 2 Atome Wasser nieder. Ein *saures Salz*, welches in Nadeln krystallisirt, wird erhalten, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit freier Säure versetzt und dann verdunstet.

Brenzweinsaures Bleioxyd wird durch Fällung des Natronsalzes mit salpetersaurem Bleioxyd erhalten. Es ist dann = $\dot{Pb}p\bar{T} + 2\dot{H}$. In warmem Wasser ist es etwas auflöslich, aber wenig in kaltem, weshalb es aus einer in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten auskrystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen. Wird Bleioxyd mit der Säure gekocht und die Lösung erkalten gelassen, so schiesst daraus ein wasserfreies Salz an. Durch Fällen von brenzweinsaurem Natron mit basischem essigsaurem Bleioxyd wird ein basisches Salz = $\dot{Pb}p\bar{T} + \dot{Pb}$ erhalten, und behandelt man dieses basische Salz mit Ammoniak, so bildet sich ein noch basischeres Salz = $\dot{Pb}p\bar{T} + 2\dot{Pb}$, welches ungelöst bleibt.

Brenzweinsaures Wismuthoxyd bildet sich durch Kochen von frisch bereitetem Wismuthoxydhydrat mit der Säure, wobei es sich in geringer Menge auflöst. Eine Lösung von diesem Salz zeigt die Eigenthümlichkeit, dass es beim Kochen zersetzt wird und die

Lösung trübt, und dass sich diese beim Erkalten wieder klärt. Wasser bewirkt in der Lösung dieses Salzes ebenfalls eine Fällung, die sich jedoch in mehr hinzugefügtem Wasser wieder auflöst. Auch wird die Lösung durch Alkohol gefällt. Diese Niederschläge haben einerlei Zusammensetzung und sind $=\dddot{\bar{\text{Bi}}}\text{p}\bar{\text{T}}+2\dot{\text{H}}$.

Brenzweinsaures Kupferoxyd, $\dot{\text{Cu}}\text{p}\bar{\text{T}}+2\dot{\text{H}}$, ist grünblau und schwer löslich in Wasser. Wird es mit Ammoniak behandelt, so bleibt ein rothblaues basisches Salz $=\dot{\text{Cu}}\text{p}\bar{\text{T}}+\dot{\text{Cu}}+2\dot{\text{H}}$ ungelöst zurück, und wird die Lösung in Ammoniak über Schwefelsäure verdunstet, so bleibt ein gummiartiges Salz zurück, dessen Zusammensetzung $=\dot{\text{Cu}}^2\text{p}\bar{\text{T}}+\dot{\text{N}}\text{H}^4\text{p}\bar{\text{T}}$ ist.

Brenzweinsaures Silberoxyd, $\dot{\text{Ag}}\,\text{p}\bar{\text{T}}$, ist fast unauflöslich in kaltem Wasser. Es bildet kleine prismatische Krystalle. Von Ammoniak und von Säuren wird es leicht aufgelöst. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas bis zu $+120^0$ geht es in Oxydulsalz über, wobei es eine blassgelbe Farbe bekommt.

Brenzweinsaures Zinnoxydul wird durch Auflösen vom Zinnoxydulhydrat in der Säure gebildet, und Alkohol fällt aus der Lösung ein basisches Salz $=$ $\dot{\text{Sn}}\,\text{p}\bar{\text{T}}+\dot{\text{Sn}}$.

Brenzweinsaures Uranoxyd, $\dddot{\bar{\text{U}}}\text{p}\bar{\text{T}}^3+3\dot{\text{H}}$, wird durch Alkohol aus der Lösung des Oxyds in der Säure niedergeschlagen. Es ist in Wasser auflöslich. Setzt man mehr Säure zu der Lösung in Wasser, so erhält man beim Verdunsten eine krystallinische Masse.

Brenzweinsaures Morphin ist in Wasser und in Alkohol löslich, und es wird beim Verdunsten als eine gummiähnliche gesprungene Masse erhalten.

Brenzweinsaures Methyloxyd wird gebildet, wenn man trocknes Salzsäuregas in eine Lösung der Brenz-

weinsäure in Holz-Alkohol leitet und das erhaltene Product über Chlorcalcium und kohlensaurer Talkerde destillirt. Dabei geht ein gelbes Oel über, welches einen bitteren Geruch hat, schwerer als Wasser ist, aber welches auch durch wiederholte Rectificationen nicht farblos erhalten werden konnte.

Brenzweinsaures Aethyloxyd wird auf dieselbe Weise wie das vorhergehende erhalten, und er fand die Eigenschaften und Zusammensetzung, wie wir sie aus Malaguti's früheren Versuchen kennen, völlig bestätigt.

Schleimsäure und ihre Salze.

Die *Schleimsäure* und ihre Salze sind von Hagen [1]) genauer studirt worden. Da Hagen fand, dass sich bei der Bereitung dieser Säure ausser Kohlensäure immer auch Oxalsäure bildet, wenn man 1 Theil Milchzucker mit 6 Theilen Salpetersäure und 1 Th. Wasser behandelt, so glaubte er untersuchen zu müssen, ob nicht die Bildung von Oxalsäure dabei vermieden werden könnte und wie viel Schleimsäure aus 1 Theil Milchzucker zu gewinnen sey, je nachdem man bei der Bereitung verschiedene Quantitäten Salpetersäure und Wasser anwendet. Als er dabei den Milchzucker mit Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht nach der Verdünnung mit der 4fachen Gewichtsmenge Wassers kochte und dieses Kochen 10 Stunden lang fortsetzte, dabei aber die verdunstende Säure fortwährend wieder ersetzte, so bekam er nur eine unbedeutende Quantität Schleimsäure, aber dagegen viele Oxalsäure. Wurde 1 Theil Milchzucker mit 2 Theilen Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht und 1 Th. Wasser behandelt, so wurden bei einem Versuche 35,89 Proc. Schleimsäure und 4,35 Proc. Oxalsäure, und bei einem zweiten Versuche 35,4 Proc. Schleim-

2) Poggend. Ann. LXXI, 531.

säure und 7,13 Proc. Oxalsäure erhalten. Beim Behandeln von 1 Theil Milchzucker mit 10 Theilen concentrirter Salpetersäure wurden 28,73 Procent Schleimsäure und 14,25 Proc. Oxalsäure erhalten. Ausserdem fand er, dass wenn man Schleimsäure mit concentrirter Salpetersäure behandelt, nur eine sehr geringe Quantität Oxalsäure gebildet wird. Zufolge dieser Resultate hält Hagen die Erklärung, nach welcher bei der Bildung der Schleimsäure aus Milchzucker nur 6 Atome Sauerstoff aufgenommen und dafür 2 Atome Wasser abgeschieden werden sollten, für unrichtig, indem sie weder über die Bildung der Oxalsäure und Kohlensäure, noch über die Quantität der erhaltenen Schleimsäure Rechenschaft gibt.

Nach seinen Untersuchungen der schleimsauren Salze, insbesondere der von Kali, Natron, Baryt und Kalk, glaubt Hagen, dass die bis jetzt für die Schleimsäure angenommene Formel verdoppelt werden und dass also die Zusammensetzung der wasserfreien Säure mit der Formel $C^{12}H^{8}O^{14}$ repräsentirt werden müsse, wobei er sich hauptsächlich darauf stützt, dass das Wasser, welches in diesen Salzen enthalten ist, nach der früheren Ansicht über die Zusammensetzung der Schleimsäure ½ Atom auf 1 Atom Salz entsprechen würde. Ich kann diesen Grund nicht billigen, indem er leicht durch die Annahme gehoben wird, dass 2 Atome Salz mit 1 oder mit 3 Atomen Wasser verbunden sind, und ich will hier die Zusammensetzung der Salze mit der Annahme darstellen, dass $C^{6}H^{4}O^{7}$ die Formel für die Schleimsäure ist, bezeichnet mit dem von Berzelius angenommenen Symbol $\overline{Mn}$. Ungeachtet wir allerdings einige basische Aethyloxyd-Verbindungen kennen, zu welchen sonst das schleimsaure Aethyloxyd gehören würde, so

glaube ich doch, dass diese Verbindung bis auf Weiteres für die ältere Zusammensetzungsformel spricht, wiewohl die wahre Ansicht von der Natur dieser Säure nur durch Ermittelung der Paarlinge, wovon sie ausgemacht wird, erforscht werden kann, und also in Uebereinstimmung mit dem grösseren Theil anderer organischen Verbindungen von zukünftigen Untersuchungen erwartet werden muss.

Schleimsaures Kali. Das *neutrale Salz* setzt sich aus einer siedenden Lösung beim Erkalten in krystallinischen Körnern ab. Ungeachtet Hagen nicht den Gewichtsverlust des Salzes beim Trocknen in höherer Temperatur bestimmt hat, sondern nur den Kaligehalt darin und sich dieser für das ungleich getrocknete Salz nicht sehr verschieden herausstellte, so stellt er für das lufttrockne und für das bei + 100° getrocknete Salz die Formel $2\dot{K}\overline{Mu} + \dot{H}$ auf. Das bei + 150° getrocknete Salz wird als wasserfrei angegeben. Die Mutterlauge woraus dieses Salz angeschossen ist, hat eine braune Farbe, und sie reducirt Silber aus salpetersaurem Silberoxyd, wenn man die Lösung davon mit Ammoniak versetzt und das Gemisch erwärmt. Da Hagen nach diesem Verhalten vermuthete, dass die Schleimsäure in der Mutterlauge in die damit isomerische Zuckersäure metamorphosirt worden sein könne, so versuchte er die Lauge, mit Essigsäure versetzt, zu verdunsten und darauf saures zuckersaures Kali daraus angeschossen zu erhalten, aber dabei bekam er keine Spur von diesem Salze.

Ein *saures Kalisalz* wird erhalten, wenn man das neutrale Salz mit eben so vieler Säure versetzt, als es schon enthält. Es bildet durchsichtige Krystalle, welche leichter löslich sind, wie die des neutralen Salzes. Das lufttrockne und das bei + 100° ge-

trocknete Salz enthält gleich viel Kali, wonach Hagen die Formel $\dot{K}\overline{Mu}^2 + 3\dot{H}$ berechnet.

Schleimsaures Natron. Durch langsames Verdunsten einer neutralen Lösung dieses Salzes erhält man grosse klare Krystalle von einem Salz, welches viel Krystallwasser enthält, und welches in der Luft verwittert. Beim raschen Verdunsten erhält man dagegen ein anderes nicht verwitterndes Salz. Nach dem gefundenen Natrongehalt ist die Formel $2\dot{N}a\,\overline{Mu} + 9\dot{H}$ für das erstere Salz und die Formel $2\dot{N}a\overline{Mu} + \dot{H}$ für das letztere Salz gleichwie für das erstere nach dem Trocknen bei + 100° berechnet worden. Der für das erstere Salz angegebene Wassergehalt ist natürlich sehr problematisch.

Schleimsaure Talkerde. Die Schleimsäure fällt nicht eine Lösung von schwefelsaurer Talkerde, aber durch schleimsaures Ammoniumoxyd entsteht in dieser ein Niederschlag, der sich beim Erhitzen bis zum Sieden noch vermehrt. Nach dem Talkerdegehalt des bei + 100° getrockneten Salzes berechnet Hagen die Formel $\dot{M}g\,\overline{Mu} + 2\dot{H}$.

Schleimsaure Kalkerde wird durch Fällen von Chlorcalcium mit schleimsaurem Ammoniumoxyd bereitet. Die Analyse des bei + 100° getrockneten Salzes auf den Gehalt an Kalk führte zu der Formel $2\dot{C}a\overline{Mu} + 3\dot{H}$.

Schleimsaure Baryterde setzt sich an den Wänden des Gefässes, worin die Fällung geschieht, krystallinisch ab, wenn man eine Lösung von Chlorbarium mit schleimsaurem Ammoniumoxyd vermischt und das Gemisch umrührt. Durch Kochen wird die Fällung noch vermehrt. Nach dem Barytgehalt des

bei + 100° getrockneten Salzes ist die Zusammensetzung desselben zu $2\dot{B}a\overline{Mu} + 3\dot{H}$ berechnet worden.

Schleimsaures Kupferoxyd wird eben so bereitet, wie das Talkerdesalz. Der Kupfergehalt des bei + 100° getrockneten Salzes gibt für dieses die Formel $2\dot{C}u\overline{Mu} + \dot{H}$.

Schleimsaures Eisenoxydul wird als ein gelbweisser pulverförmiger Niederschlag erhalten, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul mit schleimsaurem Ammoniumoxyd vermischt. Das Salz verändert sich nicht in der Luft, und aus dem Eisengehalt dieses Salzes nach dem Trocknen bei + 100° folgt die Zusammensetzungsformel = $\dot{F}e\overline{Mu} + 2\dot{H}$. Beim Erhitzen dieses Salzes bis zu + 150° bis 160° verwandelt es sich in eine braune Masse, die sich in Berührung mit der Luft entzündet.

Schleimsaures Bleioxyd ist ein weisses, körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Der gefundene Gehalt an Blei in dem bei + 100° getrockneten Salze führt zu der Formel $\dot{P}b\overline{Mu} + \dot{H}$. Bei + 150° wird es zimmetbraun und wasserfrei. Die Angabe, dass Ammoniak daraus einen Theil der Säure auszieht und dabei ein basisches Salz zurücklässt, konnte Hagen nicht bestätigt finden. Durch Fällung des schleimsauren Ammoniumoxyds mit basischem essigsaurem Bleioxyd, werden Fällungen erhalten, deren Zusammensetzung so sehr variirt, dass der Gehalt an Bleioxyd 62 bis 79 Procent betragen kann.

Schleimsaures Silberoxyd ist, wie schon früher von Malaguti angegeben worden ist, nach der Formel $\dot{A}g\overline{Mu}$ zusammengesetzt, wenn man es bei + 100° getrocknet hat.

Pelouze's Reaction auf Milchsäure taugt nicht.

Pelouze gab vor einigen Jahren an, dass milchsaures Kupferoxyd nicht durch kaustischen Kalk gefällt werde, und in Folge dieser negativen Reaction auf Milchsäure haben nachher mehrere Chemiker die Gegenwart dieser Säure in einer Menge von Fällen angenommen, ohne das Verhalten selbst genauer zu prüfen. Strecker[1]) hat nun eine genauere Untersuchung angestellt, um zu erfahren, wie es sich damit verhält, und er hat gezeigt, dass Kupferoxydhydrat zwar von milchsaurer Kalkerde aufgelöst wird, dass aber Kalkhydrat das Kupferoxyd daraus vollständig niederschlägt, wenn man es im Ueberschuss anwendet. Dies gilt für reine Reagentien, ist aber der milchsaure Kalk unrein, oder enthält er zugleich Leim, Leimzucker, Salmiak, Rohrzucker, Traubenzucker oder mit Kali gekochten Leim, Fibrin, Albumin und Casein aufgelöst, so wird das Kupferoxyd nicht vollständig durch überschüssigen Kalk ausgefällt.

Bereitung der Milchsäure.

Da man nach Gobley's Bereitungsmethode der Milchsäure kein Kennzeichen hat, wann die Verwandlung des Zuckers in Milchsäure vollendet ist und die darauf folgende Bildung von Buttersäure beginnt, wodurch ein bedeutender Verlust an der ersteren stattfinden kann, so schreibt Bensch[2]) einen Zusatz von Weinsäure zu der Zuckerlösung vor, um dadurch die Umsetzung des Rohrzuckers in Traubenzucker zu erleichtern, so wie auch einen Zusatz von etwas faulem Käse, wodurch nicht allein die Milchsäure-Bildung beschleunigt sondern auch die Bildung grösserer Quantitäten von Buttersäure verhindert wird. Seine Methode ist folgende:

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 316.
2) Daselbst, LXI, 174.

Man löst 6 Pfund Rohrzucker und $\frac{1}{2}$ Unze Weinsäure in 26 Pfund siedendem Wasser auf, lässt die Lösung einige Tage lang ruhig stehen, setzt dann 4 Unzen alten Käse hinzu, den man in 8 Pfund abgerahmter saurer Milch und 3 Pfund geschlämmter Kreide zerrührt hat. Das Gemisch wird einer Temperatur von + 30° bis + 35° ausgesetzt und die Masse täglich durchgerührt. Nach 8 — 10 Tagen ist die Masse durch auskrystallisirte milchsaure Kalkerde ganz steif geworden. Man vermischt sie jetzt mit 20 Pfund Wasser und $\frac{1}{2}$ Pfund kaustischem Kalk, kocht das Ganze $\frac{1}{2}$ Stunde lang, filtrirt das Liquidum durch ein Seihetuch ab und verdunstet dieses bis zur Syrupconsistenz. Nach 4 Tagen ist die michsaure Kalkerde daraus angeschossen. Sie wird gesammelt und 2 bis 3 Mal nach einander ausgepresst, nachdem man sie jedes Mal vorher mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Wasser angerührt hat. Das ausgewaschene Kalksalz wird dann in seiner doppelten Gewichtsmenge siedenden Wassers aufgelöst und die Lösung für jedes Pfund des ausgepressten Salzes mit $3\frac{1}{2}$ Unze Schwefelsäure vermischt, die vorher mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden ist. Der sich dann abscheidende Gyps wird abfiltrirt und die durch das Filtrum gehende Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit $1\frac{3}{8}$ Pf. kohlensaurem Zinkoxyd für jedes angewandte Pfund Schwefelsäure gekocht. Durch ein längeres Kochen wird ein basisches Salz gebildet. Die Flüssigkeit wird siedend filtrirt, worauf daraus beim Erkalten milchsaures Zinkoxyd auskrystallisirt. Dieses letztere Salz wird mit der $7\frac{1}{2}$fachen Gewichtsmenge Wasser angerührt und dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Von 8 Theilen des Zinksalzes erhält man beim Ver-

dunsten der Flüssigkeit 5 Theile einer syrupdicken und vollkommen reinen Milchsäure.

Engelhardt und Maddrell[1]) haben ebenfalls die Milchsäure untersucht und die Salze derselben studirt. Die Säure bereiteten sie nach der eben angegebenen Methode von Bensch und sie geben an, dass sie nach derselben 21 Pfund milchsauren Kalk aus 18 Pfund Rohrzucker erhalten hätten. Sie empfehlen für die Bereitung völlig weissen Zucker anzuwenden, um das Salz schon bei der ersten Krystallisation weiss zu erhalten und um also nicht bei dem Waschen so viel zu verlieren. Eben so meinen sie, dass es zur Gewinnung einer reinen Milchsäure erforderlich sei, diese Säure durch Auflösen in Aether zu reinigen und dass es unnöthig wäre, ein Zinksalz daraus darzustellen. Man soll deshalb nur nach der Zersetzung des Kalksalzes durch Schwefelsäure die Lösung bis zur Syrupconsistenz verdunsten und den Rückstand mit Aether behandeln, welcher dabei Salze von Schwefelsäure, Milchsäure und Buttersäure, so wie die Stickstoff-haltigen Körper, welche darin enthalten sein können, ungelöst zurücklässt. Dabei haben sie die Beobachtung gemacht, dass die milchsaure Kalkerde, der einmal ausgesprochenen Vermuthung zuwider, in buttersaure Kalkerde übergehen kann, selbst wenn kein Fett in den angewandten Materialien enthalten ist, sondern nur wenn die geringste Spur von einem caseinhaltigen Stoff vorhanden ist, dass aber mit der reinen milchsauren Kalkerde keine Buttersäure-Bildung stattfindet, wenn man sie dem Zutritt der Luft aussetzt. Die Angabe, dass bei der Bereitung der Milchsäure aus Zucker auch Mannit ge-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 83.

bildet werden sollte, konnten Engelhardt und Maddrell nicht bestätigt finden. Dagegen fanden sie in der Lösung, woraus die milchsaure Kalkerde abgeschieden worden war, eine im siedenden absoluten Alkohol lösliche Kalkverbindung, welche sich bei der Analyse nach der Formel $\dot{C}a\,C^{20}H^{14}O^{14} + 12\dot{H}$ zusammengesetzt zeigte, und woraus die $12\dot{H}$ beim Trocknen im luftleeren Raume weggingen. Genauer wurde sie nicht untersucht.

Die auf diese Weise erhaltene Milchsäure hatte nach dem Abdunsten bis zur Syrup-Consistenz eine hellbraune Farbe, sie löste sich nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und in Aether, und sie blieb in ihren Lösungen vollkommen unverändert. Sie erstarrt nicht bei — 20° bis — 24°.

Die *milchsauren Salze* sind sämmtlich unlöslich in Aether, meistens schwer löslich in Wasser und in Alkohol. Selbst von siedendem Alkohol werden nur wenige in grösserer Menge aufgelöst. Ausser dem Nickelsalze, welches sein Wasser erst bei + 130° verliert, werden sie alle bei + 100° wasserfrei, worauf sie eine Temperatur von + 150 — 170° (das Zinksalz selbst von + 210°) vertragen, ohne dass sie sich zersetzen. Die Lösungen derselben effloresciren stark. Die meisten milchsauren Salze krystallisiren leicht, gewöhnlich in Nadeln; aber nur wenige davon (die Salze von Kupfer und Mangan) krystallisiren so regelmässig, dass ihre Form bestimmt werden konnte. Im Folgenden wollen wir mit $\bar{L}$ die wasserfreie Milchsäure $= C^6H^5O^5$ bezeichnen. Zufolge der Existenz und Zusammensetzung einiger sauren milchsauren Salze glauben jedoch Engelhardt und Maddrell, dass das Atomgewicht der Säure doppelt so gross sei und dass dadurch dann 2 Atome

Basis gesättigt würden. Ich kann mich aber nicht dafür bekennen.

Milchsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\bar{L} + 2\dot{H}$, krystallisirt in seideglänzenden, warzenförmig zusammen gruppirten Nadeln, die im Lichte und besonders in höherer Temperatur leicht schwarz werden. Es löst sich leicht in warmem Alkohol, aber es ist fast unlöslich in kaltem. Bei + 80° und im luftleeren Raume wird es wasserfrei. Die Formel gründet sich auf vollständige Analysen des wasserfreien Salzes.

Milchsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\bar{L} + 2\dot{H}$, wird in 2 Modificationen, einer *grünen* und einer *blauen* erhalten. Das grüne Salz kann durch Umkrystallisiren nicht blau erhalten werden. Beide haben einerlei Zusammensetzung. Die Krystalle sind tafelförmige Prismen, sehr ähnlich denen des Gypses. Sie gehören dem monoklinoëdrischen Krystallen an. Setzt man ein wenig Alkohol zu der Lösung des Salzes in Wasser, so wird ein im Ansehen ganz verschiedenes Salz erhalten, welches eine sehr helle himmelblaue Farbe und Atlasglanz hat, aber dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie das aus Wasser angeschossene. Das Salz löst sich in 6 Theilen kaltem und 2,2 Theilen siedendem Wasser, so wie in 115 Theilen kaltem und in 26 Theilen siedendem Alkohol. Bei + 100° und über Schwefelsäure gibt es sein Wasser ab. Das Salz ist völlständig analysirt worden. Ein *basisches Salz* = $\dot{C}u^2\bar{L}$, wird als ein blauer Absatz beim Erkalten erhalten, wenn man kohlensaures Kupferoxyd mit Milchsäure kocht. Es ist höchst schwer löslich sowohl in kaltem, wie in siedendem Wasser. Auf die angeführte Weise bereitet ist es jedoch ein Gemenge von mehreren Salzen. Beim Abschlämmen

lässt es ein dunkleres und körnigeres Salz von der angeführten Zusammensetzung zurück, während andere, und wie es scheinen will, basische Salze dem Wasser folgen.

Milchsaures Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}\bar{L}$, ist wasserfrei, krystallisirt in Nadeln, löst sich in 10 Theilen kaltem und 8 Theilen siedendem Wasser. Dagegen ist es in kaltem und in siedendem Alkohol unlöslich. Das Salz ist vollständig analysirt worden.

Milchsaures Quecksilberoxydul, $\dot{Hg}\bar{L} + 2\dot{H}$, wird dadurch erhalten, dass man eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer concentrirten Lösung von milchsaurem Natron vermischt. Das Gemisch ist anfangs farblos, aber es wird dann bald rosenroth oder carminroth, und setzt zugleich ein wenig metallisches Quecksilber ab. Nach dem Abfiltriren setzen sich rosettenähnlich gebildete Gruppen von dem Salz ab, welche die Farbe der Lösung haben, und welche sehr schön sein sollen. Das Salz ist schwer löslich in kaltem und in siedendem Wasser und wird durch Kochen damit zersetzt. In kaltem Alkohol ist es unlöslich, aber etwas löslich in siedendem, wodurch es jedoch zersetzt wird. Bei $+ 100^0$ wird es wasserfrei. Das Salz ist auf Kohlenstoff, Quecksilber und Wasser analysirt worden.

Basisches milchsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}^2\bar{L}$. Nach dem Kochen von Quecksilberoxyd mit einer verdünnten Lösung der Milchsäure und dem nachherigen Verdunsten der Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz krystallisirt daraus ein gelbes und ein weisses Salz, wovon das erstere in Wasser unauflöslich und das letztere darin auflöslich ist. Das lösliche Salz bildet glänzende, concentrisch zusammengruppirte Prismen,

und efflorescirt stark. Dieses Salz wurde auf den Gehalt an Kohlenstoff und Quecksilber analysirt, wobei die Resultate zu der oben angegebenen Formel führten.

Basisches milchsaures Zinnoxydul, $\dot{S}n^2\bar{L}$, wird durch Fällung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natron erhalten, wobei es sich als ein weisses, krystallinisches Pulver absetzt. In kaltem Wasser ist es vollkommen unauflöslich, aber von warmem wird es etwas aufgelöst. Salzsäure löst es leicht auf, aber Essigsäure erst nach längerem Kochen. Das Salz ist vollständig analysirt worden. Zinnchlorid wird nicht durch eine Lösung von milchsaurem Natron gefällt, selbst wenn man das Gemisch verdunstet.

Milchsaures Bleioxyd ist löslich und die Auflösung kann nicht zum Absetzen von Krystallen gebracht werden. Eine bestimmte Verbindung der Säure mit Bleioxyd konnte nicht hervorgebracht werden.

Basisches milchsaures Uranoxyd, $\dddot{U}\bar{L}$, ist höchst leicht löslich in Wasser, und es setzt sich aus diesem erst nach starkem Verdunsten in Gestalt einer hellgelben Krystallkruste ab. Durch Sonnenlicht wird das Salz in der Lösung zersetzt, wobei sich diese grün färbt und dann ein braunes Uranoxyd absetzt. Das Salz ist vollständig analysirt worden. Es verliert beim Erhitzen bis zu $+ 100^0$ nur 1,41 Procent Wasser, welches also eine mechanische Einmengung gewesen zu sein scheint.

Milchsaures Antimonoxyd. Wiewohl das Antimonoxyd in der Säure unauflöslich ist, so löst es sich doch in saurem milchsaurem Kali auf; eine krystallisirte Verbindung konnte jedoch nicht aus der Lösung erhalten werden.

Milchsaures Eisenoxyd krystallisirt nicht, weder aus einer Lösung in Wasser noch in Alkohol.

Milchsaures Chromoxyd ist nicht krystallisirbar, aber Chromoxydhydrat löst sich leicht in Milchsäure auf.

Milchsaure Thonerde. Das Thonerdehydrat ist fast unlöslich in Milchsäure. Zersetzt man aber schwefelsaure Thonerde mit milchsaurem Baryt, so erhält man eine Lösung, welche zwar sehr viele Thonerde enthält, die aber nicht krystallisirt.

Milchsaures Eisenoxydul, $\dot{F}e\bar{L} + 3\dot{H}$, wird am besten durch Zersetzung von milchsaurem Baryt mit schwefelsaurem Eisenoxydul dargestellt. Die von dem gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Alkohol versetzt, wodurch das Salz niedergeschlagen wird, während ein hinzugekommener Ueberschuss von milchsaurem Baryt in der Lösung zurückbleibt. Aus Wasser krystallisirt das Salz in grossen hellgelben Nadeln, und aus Alkohol-haltigem Wasser setzt es sich in kleinen, feinen, nach dem Trocknen zusammen gefilzten, seideglänzenden Nadeln ab. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich auflöslich in warmem Wasser und Alkohol. Die Lösungen reagiren sauer, und sie färben sich in Luft dunkelbraun, ohne dabei ein basisches Eisenoxydsalz abzusetzen. Das trockne Salz ist luftbeständig und es verändert nicht sein Gewicht über Schwefelsäure. Bei + 50° — 60° verliert es Wasser und wird braun, indem es allmälig in Oxydsalz übergeht, welches leicht auflöslich ist. Bei + 120° fängt die Milchsäure darin an zerstört zu werden. Das Salz verliert bei + 100° in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sein Wasser, und mit einem so getrockneten Salze wurde eine vollständige Analyse ausgeführt.

Milchsaures Zinkoxyd, $\dot{\mathrm{Zn}}\,\overline{\mathrm{L}} + 3\dot{\mathrm{H}}$, krystallisirt in feinen, dicht zusammen gehäuften Nadeln. Es löst sich in 58 Theilen kaltem und in 6 Theilen siedendem Wasser, aber es ist fast unlöslich in kaltem und warmem Alkohol. Es verliert nicht sein Wasser über Schwefelsäure, aber wohl unter einer Luftpumpe. Es kann bis zu + 210° erhitzt werden, ohne dass es sich zersetzt. Das Salz ist vollständig analysirt worden.

Milchsaures Nickeloxydul, $\dot{\mathrm{Ni}}\,\overline{\mathrm{L}} + 3\dot{\mathrm{H}}$, krystallisirt aus einer verdünnten Lösung in grünen, büschelförmig zusammen gewebten Nadeln, aber aus einer concentrirten Lösung setzt es sich als eine Salzkruste ab. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber ziemlich auflöslich in warmem. In kaltem und warmem Alkohol ist es vollkommen unlöslich. Bei + 100° gehen daraus 2 Atome Wasser weg, aber das dritte erst bei + 130°. Das Salz ist vollständig analysirt worden.

Milchsaures Kobaltoxydul, $\dot{\mathrm{Co}}\,\overline{\mathrm{L}} + 3\dot{\mathrm{H}}$, schiesst in pfirsichblüthrothen Krystallen von derselben Form, wie die des Nickelsalzes, an, welchem Salz es auch in seinen Löslichkeits-Verhältnissen ähnlich ist. Es verliert kein Wasser über Schwefelsäure, aber wohl unter einer Luftpumpe und bei + 100°. Das Salz ist vollständig analysirt worden.

Milchsaures Manganoxydul, $\dot{\mathrm{Mn}}\,\overline{\mathrm{L}} + 3\dot{\mathrm{H}}$, wird in Gestalt einer theils farblosen und theils amethystfarbenen, sehr glänzenden Krystallkruste erhalten. Es löst sich ziemlich in kaltem und sehr leicht in siedendem Wasser auf, ist unlöslich in kaltem aber etwas löslich in siedendem Alkohol. Setzt man ein wenig Alkohol zu der Lösung des Salzes in Wasser,

so scheidet sich ein anders aussehendes Salz ab, welches aber doch dieselbe Zusammensetzung hat. Dieses Salz krystallisirt in dem monoklinoëdrischen Systeme. Die Krystalle haben ungleich gefärbte Flächen und zeigen viele Aehnlichkeit mit denen von Zucker. Das Salz ist luftbeständig, verliert über Schwefelsäure die Hälfte des Wassers, und im luftleeren Raume gibt es 2 Atome ab. Bei + 100° wird es wasserfrei. Es ist vollständig analysirt worden.

Milchsaure Talkerde, $\dot{\mathrm{Mg}}\overline{\mathrm{L}} + 3\dot{\mathrm{H}}$, krystallisirt in kleinen glänzenden Prismen. Das Salz ist fast unauflöslich sowohl in kaltem wie in siedendem Alkohol, aber dagegen löst es sich in 6 Theilen siedendem und in 28 Theilen kaltem Wasser. Verdunstet man die Lösung in Wasser bis zur Trockne im Wasserbade, so erhält man ein schönes, atlasglänzendes, silberweisses und wasserfreies Salz, welches besonders im Sonnenscheine sehr schön ist. Es verwittert nicht in der Luft, aber es verliert sein Wasser bei + 100°. Es ist vollständig analysirt worden.

Milchsaure Kalkerde. Das *saure Salz*, $\dot{\mathrm{Ca}}\overline{\mathrm{L}} + \dot{\mathrm{H}}\overline{\mathrm{L}} + 2\dot{\mathrm{H}}$, wird erhalten, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit eben so vieler Milchsäure vermischt, als dasselbe schon enthält. Beim Verdunsten setzt sich dann zuerst eine Portion von dem weit schwerer löslichen neutralen Salz ab. Durch Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren erhält man es rein und in Nadeln. Es will scheinen, wie wenn ein Ueberschuss an freier Säure von Anfang an die Bildung des Salzes befördere. Bei + 80° gehen 2 Atome Wasser weg, aber etwas darüber hinaus erhitzt fängt das Salz an zersetzt zu werden. Die Formel gründet sich auf eine vollständige Analyse des

Salzes. Das *neutrale Salz*, $\dot{Ca}\overline{L} + 5\dot{H}$, schiesst aus einer concentrirten Lösung in kleinen harten Körnern an, welche von concentrisch-strahlig zusammen gruppirten Krystallen ausgemacht werden. Das Salz ist leicht löslich in warmem Wasser, aber es erfordert 9 Theile kaltes Wasser zu seiner Auflösung. Es ist unauflöslich in kaltem Spiritus, aber es löst sich in geringer Menge in warmem. Es ist luftbeständig, aber es gibt sein Wasser über Schwefelsäure im luftleeren Raume und bei + 100° ab. Es kann bis zu + 160° erhitzt werden, ohne dass es sich zersetzt, was erst etwa bei + 220° einzutreten beginnt.

Milchsaure Kalkerde und *Chlorcalcium* bilden ein in prismatischen Krystallen anschiessendes Doppelsalz, bei dessen Bereitung das Chlorcalcium im Ueberschuss angewandt werden muss. Dieser Ueberschuss wird dann durch gewöhnlichen kalten Spiritus wieder weggenommen. Nach einer vollständigen Analyse ist dieses Salz nach der Formel $Ca\,Cl + \dot{Ca}\overline{L} + 6\dot{H}$ zusammengesetzt. Beim Erhitzen bis zu + 100° gehen daraus 5 Atome Wasser weg.

Milchsaure Strontianerde, $\dot{Sr}\overline{L} + 3\dot{H}$, ist in seinen physikalischen Verhältnissen dem Kalksalz ähnlich. Sie verliert ihr Wasser bei + 100°. Die Formel ist nach der Bestimmung des Gehalts an Strontian und Wasser abgeleitet worden.

Milchsaure Baryterde. Das *neutrale Salz* kann nicht krystallisirt erhalten werden, indem es in Wasser und in Alkohol leicht auflöslich ist. Ein *saures* Salz = $\dot{Ba}\overline{L} + \dot{H}\overline{L}$, auf dieselbe Weise bereitet, wie das entsprechende Kalksalz, krystallisirt, löst sich leicht in Wasser aber nicht leicht in Alkohol. Das Salz schrumpft bei + 100° zusammen,

verliert dabei 3,4 Procent an Gewicht und es riecht dann etwas empyreumatisch. Das lufttrockne Salz ist vollständig analysirt worden.

Milchsaures Kali und *milchsaures Natron.* Die Lösungen dieser beiden Salze trocknen zu einem Syrup ein, und sie können nicht krystallisirt erhalten werden.

Milchsaures Ammoniumoxyd. Dieses Salz, welches nach den früheren Angaben einiger Chemiker krystallisiren soll, ist nach Engelhardt und Maddrell ganz unkrystallisirbar. Denn selbst als sie Milchsäure in Aether lösten und in die Lösung trocknes Ammoniakgas einleiteten, so bekamen sie doch eine unkrystallisirte Verbindung. Beim Verdunsten der Lösung wird das Salz braun.

Bereitung der Buttersäure.

Ich habe im Vorhergehenden, S. 254, die Bereitungsmethode der Milchsäure von Bensch beschrieben. Lässt man das da angeführte Gemisch von Zucker, Kreide u. s. w. länger als 10 Tage lang stehen, so entsteht nach Bensch[1]) eine Gasentwickelung, welche nach 5 — 6 Wochen wieder aufhört, und dann hat die Verwandlung der Milchsäure in Buttersäure stattgefunden. Wird nun die Masse verdünnt, dann kohlensaures Natron zugesetzt, der gefällte kohlensaure Kalk abfiltrirt und mit Wasser nachgewaschen, und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure vermischt, so scheidet sich die Buttersäure in Gestalt eines Oels ab, welche abgenommen wird. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt und verdunstet, worauf es durch Schwefelsäure von Neuem Buttersäure abscheidet, welche ebenfalls abgenommen und der ersteren zu-

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXI, 177.

gefügt wird. Die erhaltene Buttersäure wird über Chlorcalcium rectificirt und dadurch rein erhalten.

Marsson [1]) bereitet die Buttersäure aus Johannisbrod durch Gährung, durch welche die Ausbeute daraus grösser ausfällt, als nach Redtenbachers früheren Untersuchungen fertig gebildet darin enthalten ist. Man vermischt 4 Pfund Johannisbrod mit 10 Pfund Wasser und ½ Kreide, und setzt das Gemisch einer Temperatur von + 32° — 44° aus. Die Gährung beginnt nach 2 Tagen und dauert 10 Tage lang fort. Setzt man dann noch ¼ Pfund Kreide hinzu, so beginnt die Gährung von Neuem, welche dann 4 Tage lang mit Entwickelung von Kohlensäuregas fortdauert. Darauf fängt die Entwickelung von Wasserstoffgas mit dem Kohlensäuregas an, indem die vorher gebildete Milchsäure in Buttersäure übergeht. Nach 8 Tagen hört die Entwickelung von Gas ganz auf und die Buttersäure-Gährung ist nun beendigt. Der in der Flüssigkeit vorhandene buttersaure Kalk wird durch Schwefelsäure zersetzt, die Buttersäure abdestillirt und in gewöhnlicher Art behandelt. Auf diese Weise hat Marsson 16 Theile Buttersäure aus 100 Theilen Johannisbrod erhalten.

Butteressigsäure. Bekanntlich hat Nöllner vor einigen Jahren die Existenz einer eigenthümlichen Säure angegeben, welche sich aus Weinstein unter besonderen Umständen gebildet hatte, und welche er, wegen der Uebereinstimmung in vielen Fällen mit Essigsäure Pseudo-Essigsäure nannte. Nach einigen Versuchen, welche Berzelius mit gewissen, ihm von Nöllner zugesandten Präparaten von dieser Säure machte, wobei sich ein reichlicher Gehalt an Buttersäure darin zu erkennen

1) Archiv der Pharm. XLVIII, 295.

gab, wurde dann die Existenz dieser Säure in Frage gestellt. Nickles [1]) hat nun diesen Gegenstand einer neuen Prüfung unterworfen, und er hat durch diese gezeigt, dass die fragliche Säure eine völlig selbstständige ist, dass sie aber leicht eine Veränderung erleidet, und dass die Säure, welche Berzelius untersuchte, wahrscheinlich schon eine solche Metamorphose erlitten hatte. Nickles betrachtet jedoch diese Säure als nichts anderes als eine unter eigenthümlichen Umständen entstandene Verbindung zwischen Essigsäure und Buttersäure, weshalb er auch den Namen verändert und sie *Butter-Essigsäure* genannt hat. Durch Behandeln des Natronsalzes mit Essigsaure wird die Säure rein erhalten, indem sie sich dadurch als eine ölartige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet. Sie kocht bei + 140°. Durch Schwefelsäure wird sie in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Sie riecht nach Schweiss. Bei der Destillation mit Kali und arseniger Säure bringt sie Kakodyloxyd hervor. Das *Barytsalz* löst sich leicht in warmem Wasser, aber wenig in absolutem Alkohol. Es verändert sich nicht bei der Aufbewahrung, aber es riecht dabei nach ranziger Butter. Es krystallisirt im rhombischen System und enthält 1 Atom Wasser. Das wasserfreie Salz ist = $\dot{B}a\,C^6H^5O^3$, und es enthält nach einem Mittel von mehren Analysen:

	Gefunden	Berechnet
C^6	25,57	25,41
H^5	3,57	3,52
O^3	16,72	16,97
$\dot{B}a$	54,14	54,10.

1) Revue scientifique. XXVII, 301.

Das gefundene Atomgewicht für die Säure ist = 815,18, das berechnete = 812,5.

Bei der trocknen Destillation gibt dieses Salz einen ölartigen, nicht sauren Körper, welcher jedoch in gar zu geringer Menge erhalten wurde, um damit entscheiden zu können, ob er von C^4H^5O, als einem eigenthümlichen und von dem Aethyloxyd verschiedenen Körper, ausgemacht werde, oder ob er ein Gemenge von Oenylalkohol (Aceton) und Butyron war.

Aus dem Barytsalz hat Nöllner andere Salze bereitet und er hat gefunden, dass die Salze von Kali und Natron zerfliessen. Das Zinksalz ist löslich in Wasser, aber es wird im Sieden zersetzt.

Das *Kalksalz* bildet seideartige und in der Luft efflorescirende Fasern, welche in Wasser löslich sind. Eine vollständige Analyse ergab die Formel $\dot{C}aC^6H^5O^5$.

Das *Silbersalz* krystallisirt dendritisch und verändert sich leicht in der Luft. Die Zusammensetzung ist = $\dot{A}gC^6H^5O^5$, und es enthält:

	Gefunden	Berechnet
C^6	19,16	19,88
H^5	3,35	2,74
O^5	13,24	13,30
$\dot{A}g$	64,05	64,08,

so dass das, nach dem gefundenen Silbergehalt berechnete Atomgewicht für $C^6H^5O^5$ = 814,24 wird.

Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt in geschobenen Prismen, ist leicht löslich in Alkohol aber schwer löslich in Wasser. Setzt man jedoch in dem letzteren Falle etwas Essigsäure hinzu, so löst es sich mit einer eigenthümlichen Bewegung auf, durch welche sich gewöhnlich die Salze dieser Säure auszeichnen. Bei + 100° verliert es Wasser und bei + 150°

geht zugleich mit diesem ein wenig Säure weg. Erhitzt man dagegen stärker, so bildet sich eine riechende Flüssigkeit, welche von der Säure und einem in Wasser unlöslichen ölartigen Körper ausgemacht wird. Ausserdem entwickeln sich dabei Kohlensäuregas und ein Kohlenwasserstoff, während ein Gemenge von Kohle und metallischem Kupfer zurückbleibt. Bei diesen Erhitzungen bildet sich nicht das weisse krystallinische Kupfersalz als Sublimat, welches essigsaures und buttersaures Kupferoxyd unter denselben Umständen hervorbringen.

Wird die Säure mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, so bildet sich sehr leicht der Aether von dieser Säure, welcher einen Fruchtgeruch hat.

Da die wasserhaltige Säure nach diesen Untersuchungen $= C^6H^5O^3 + \dot{H}$ sein muss, so wirft Nickles die Frage auf, ob nicht die Elemente darin doppelt so gross angenommen werden müssten, so dass sie eine zweibasische Säure wäre, welche die Elemente von 1 Atom wasserhaltiger Essigsäure und 1 Atom wasserhaltiger Buttersäure einschliesst. Diese Hypothese verwirft er jedoch aus dem Grunde, dass dann diese Säure die einzige zweibasische seyn würde, welche ohne Zersetzung flüchtig wäre, so wie auch deshalb, weil er alle organischen Verbindungen in demselben Verhältnisse als weniger flüchtig betrachtet, wie sie mehr Sauerstoff enthalten und dadurch ein hohes Atomgewicht haben. Da nun die Essigsäure bei + 118° und die Buttersäure bei + 164° kocht, die neue Säure aber bei + 140°, so hält er dieses für einen ferneren Grund, jene Hypothese nicht anzunehmen.

Nickles bemerkt zwar die atomistische Uebereinstimmung dieser Säure mit der von Gottlieb und

Redtenbacher auf andere Weise dargestellten Metacetonsäure, aber er glaubt doch, dass sie nicht identisch damit sei, aus folgenden Gründen: Die Metacetonsäure ist wenig löslich in Wasser, während sich die Butter-Essigsäure nach allen Verhältnissen darin auflöst; die Metacetonsäure bildet mit Natron und mit Silberoxyd Salze, welche mit den essigsauren Salzen derselben Basen zu Doppelsalzen sich vereinigen können, was mit der Butter-Essigsäure nicht der Fall ist; ein Gemisch von metacetonsaurem und von essigsaurem Baryt ist unkrystallisirbar, während ein Gemisch von essigsaurem und butter-essigsaurem Baryt sich sehr gut krystallisiren lässt.

Endlich macht Nickles die Weinsäure-Fabrikanten darauf aufmerksam, dass die Weinsäure in Essigsäure und Kohlensäure metamorphosirt wird, wenn sie sich in ungebundenem Zustande oder mit Kali in Verbindung befindet; dass sie in Kohlensäure, Essigsäure und in Buttersäure zerfällt, wenn sie mit Kalk verbunden ist, und dass sie die Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und Butteressigsäure veranlasst unter noch nicht völlig erforschten Umständen.

Metacetonsäure bei der Fäulniss gebildet.

Böhme[1]) hat gefunden, dass wenn man Erbsen und Linsen mit Wasser anrührt und das Gemisch unter dem Einflusse der Sonne der freiwilligen Verwesung überlässt, die Flüssigkeit nachher Metacetonsäure oder Butteressigsäure enthält.

Versetzung des Cyanäthyls durch Kali zu Metacetonsäure.

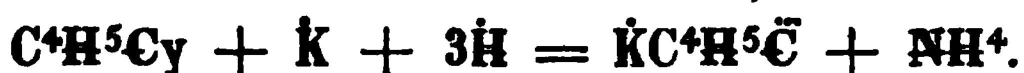
In Bezug auf die Theorie von gepaarten Verbindungen haben sich Frankland und Kolbe[2]) die Vorstellung gemacht, dass die Benzoësäure eine mit Phenyl ($C^{12}H^5$) gepaarte Oxalsäure sei, und sie haben

---

1) Journ. für pract. Chemie, XLI, 278.

2) Philosoph. Magaz. XXXI, 266.

diese Erklärung auf die Annahme ausgedehnt, dass das sogenannte Benzonitril in der That nichts anderes sei, als ein Cyanphenyl, dessen Verwandlung durch kaustische Alkalien in Ammoniak und in Benzoësäure, wozu gleichzeitig die Bestandtheile von 3 Atomen Wasser aufgenommen werden, dann derselben Klasse von Phänomenen angehören würde, wie wenn Valeronitril (Cyanvalyl = C^8H^9Cy) unter denselben Umständen in Ammoniak und in Valeriansäure metamorphosirt wird. Wäre nun die Metacetonsäure eine mit Aethyl gepaarte Oxalsäure, so würde diese Säure ebenfalls entstehen können, wenn man Cyanäthyl mit kaustischem Kali behandelt, weil



$$C^4H^5Cy + \dot{K} + 3\dot{H} = \dot{K}C^4H^5\ddot{C} + NH^4.$$

Um zu prüfen, wie es sich damit verhalte, so haben Frankland und Kolbe nach Pelouze's Methode Cyanäthyl dargestellt, nämlich dadurch, dass sie schwefelsaures Aethyloxyd-Kali mit Cyankalium destillirten und das Cyanäthyl aus der überdestillirten Flüssigkeit durch Auflösen von Chlornatrium darin abschieden (es ist nämlich, der Angabe Pelouze's widersprechend, etwas in Wasser auflöslich, wird aber daraus abgeschieden, wenn man Kochsalz bis zur Sättigung darin auflöst, indem es sich dann auf der Oberfläche ansammelt). Das erhaltene Cyanäthyl wird darauf mit Chlorcalcium entwässert und in einem luftfreien Gefässe rectificirt. So bereitet ist es eine klare, farblose Flüssigkeit von einem sehr kakodylähnlichen Geruch. Bei der Analyse zeigte es sich vollkommen rein. Dieses Cyanäthyl wird tropfenweise zu einer warmen Lösung von kaustischem Kali gesetzt und das Destillationsproduct in die Retorte zurückgegossen, so lange als es noch einen Geruch besitzt. Dabei entwickelt sich Ammoniak. Der alkali-

sche Rückstand gibt dann bei der Destillation mit Schwefelsäure eine Flüssigkeit, welche durch Sättigen mit kohlensaurem Silberoxyd, Baryt und Bleioxyd die Salze von diesen Basen bildet.

Das *Silbersalz* krystallisirt in nadelförmigen Prismen, ist schwer löslich in Wasser und die Lösung schwärzt sich im Sieden. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz zeigte dieselbe Zusammensetzung wie metacetonsaures Silberoxyd, nämlich:

	Gefunden	Berechnet
C^6	19,77	19,90
H^5	2,89	2,76
O^3	13,06	13,27
$\dot{A}g$	64,28	64,07.

Das *Barytsalz* ist leicht auflöslich in Wasser, und es zeigte sich bei der Analyse nach der Formel $\dot{B}aC^6H^5O^3$ zusammengesetzt.

Das *Bleioxydsalz* krystallisirt nicht, sondern es trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, welche nach dem Trocknen bei + 100° die Zusammensetzung des metaconsauren Bleioxyds zeigte.

Wird Cyanäthyl mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure mit 2 Theilen Wasser) destillirt, so verwandelt es sich auf dieselbe Weise, indem Metacetonsäure überdestillirt, deren Natur von Frankland und Kolbe durch Analyse des daraus bereiteten Silbersalzes festgestellt wurde.

Propionsäure. Dumas, Malaguti und Leblanc[1]) haben die Metacetonsäure, welche aus Cyanäthyl erhalten wird, mit der durch Gährung des weinsauren Kalks hervorgebrachten Butteressigsäure einer vergleichenden Untersuchung unterworfen, und sie haben dabei diese

1) Comptes rend. XXV, 781.

beiden Säuren völlig identisch gefunden. Ausser der vorhin schon angegebenen gleichen Zusammensetzung derselben, geben sie an, dass diese beiden Säuren einerlei Geruch haben, dass sie beide bei gewöhnlicher Temperatur in Blättern krystallisiren, ähnlich denen der Essigsäure; dass sie sich leicht in Wasser auflösen und aus dieser Lösung durch Phosphorsäure oder durch Chlorcalcium in Gestalt eines flüssigen Oels wieder abgeschieden werden; dass sie bei + 140° sieden; dass ihre Salze bei der Destillation mit arseniger Säure Kakodyloxyd entwickeln; dass ihre Silbersalze einerlei Aussehen und Zusammensetzung haben; dass ihre Barytsalze in einerlei Krystallsystem und mit einerlei Winkeln krystallisiren. Da diese Säure die erste in der Reihe $(C^2H^2)^n O^4$ ist, welche aus ihrer Lösung in Gestalt eines Oels abgeschieden wird, so schlagen Dumas, Malaguti und Leblanc vor, sie von nun an *Propionsäure* zu nennen.

Laurent[1]) hat die Opiansäure analysirt, und er hat sie zusammengesetzt gefunden aus: Opiansäure.

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	57,10	57,15
H^{10}	4,88	4,77
O^{10}	38,02	38,08.

Demnach stellt er für die Säure die Formel $C^{20}H^{10}O^{10}$ auf, welche schon früher von Berzelius[2]) dafür vorgeschlagen wurde, weil sie besser mit den Analysen übereinstimmt, welche der Entdecker dieser Säure, Wöhler, ausgeführt hatte, nicht allein mit der krystallisirten Säure, sondern auch mit dem opiansaurem Silberoxyd.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 370.
2) Berzelius Jahresb. 1845, S. 419.

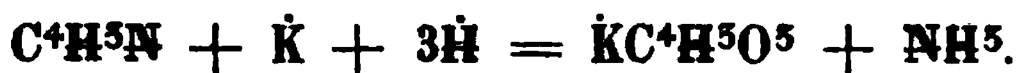
Lavendelsäure. Du Menil[1]) gibt an, dass das Wasser, welches über Lavendelblumen abdestillirt worden ist, eine eigenthümliche Säure enthalte, welche er Lavendelsäure nennt. Dabei wirft er die Frage auf, ob nicht diese Säure vielleicht auf Kosten des Lavendelöls entstanden sei. Die Säure ist jedoch noch nicht genauer studirt worden.

Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die Ammoniumoxydsalze von organischen Säuren und deren Amide. Eine Reihe von Untersuchungen, welche in theoretischer Hinsicht in Bezug auf die Erforschung der rationellen Zusammensetzung der chemischen Verbindungsarten, welche in das Bereich der organischen Chemie gehören, sehr aufklärend zu werden versprechen, ist von Dumas[2]) begonnen und nachher in Verbindung mit Malaguti und Leblanc fortgesetzt worden. Der Anfang bestand in der Behandlung von krystallisirtem essigsaurem Ammoniumoxyd mit wasserfreier Phosphorsäure in der Wärme, wobei eine Flüssigkeit überdestillirte, welche, nachdem sie durch Chlorcalcium von Wasser befreit und dann über kaustische Talkerde rectificirt worden war, folgende Eigenschaften besass: Sie kochte bei + 77°, liess sich nach allen Verhältnissen mit Wasser vermischen, hatte 1,45 specif. Gewicht in Gasform, veränderte sich nicht durch Chromsäure oder Salpetersäure, und entwickelte Ammoniak beim Behandeln mit kaustischem Kali unter Bildung von essigsaurem Kali. Beim Behandeln mit Kali bildete sie Cyankalium unter Entwickelung eines Gemenges von Wasserstoffgas. Bei der Analyse zeigte sie sich nach der Formel C^4H^3N zusammengesetzt.

1) Archiv der Pharm. LI, 18.
2) Compt. rend. XXV, 373. 442. 473. 656. 734.

	Gefunden	Berechnet
C^4	57,4	58,5
H^3	7,4	7,3
N	34,4	34,2.

Nach dieser Zusammensetzung erklären sich leicht die Reactionen derselben beim Behandeln mit Kali und mit Kalium, denn



$$C^4H^3N + \dot{K} + 3\dot{H} = \dot{K}C^4H^3O^3 + NH^3.$$



$$C^4H^4H + K = KCy + C^2H + H.$$

Die rationelle Zusammensetzung betrachten sie als der Formel $C^2NH + C^3H^2$ entsprechend, welche eine Verbindung von Cyanwasserstoffsäure und von Methylen ausweist. Wahrscheinlich muss jedoch die Formel $= C^2H^3Cy$ werden, und sie demnach als ein Methylcyanür angesehen werden, und dieses um so viel mehr, da sie nachher fanden, dass dieser Körper in allen seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem Cyanmethyl übereinstimmt, welches durch Destillation mit schwefelsaurem Methyloxyd erhalten wird. Das nach der letzten Methode bereitete Cyanmethyl muss jedoch, um völlig frei von Cyanammonium erhalten zu werden, zuerst über Quecksilberoxyd und dann über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt werden. Das Verhalten dieses Körpers gegen kaustische Kalilauge halten sie für sehr merkwürdig, weil dabei kein Holzgeist wieder gebildet wird, wie dieses bei solchen Verbindungsarten sonst gewöhnlich der Fall ist, sondern weil anstatt dessen unter gleichzeitiger Zersetzung von Wasser essigsaures Kali entsteht und Ammoniak entwickelt wird.

Durch Behandlung von benzoësaurem Ammoniumoxyd mit wasserfreier Phosphorsäure haben sie das von Fehling zuerst entdeckte Benzoënitril dargestellt.

Sie glauben aber, dass dieser Körper einer eigenthümlichen Klasse von Verbindungen angehöre, weil Kalium, wenn es darauf einwirkt, weder Cyankalium damit bildet, noch irgend ein Gas damit entwickelt.

Beim Behandeln von buttersaurem und valeriansaurem Ammoniumoxyd mit wasserfreier Phosphorsäure fand die Bildung von analogen, Sauerstoff-freien Körpern statt, welche bei der Einwirkung von Kalium darauf Cyankalium und Kohlenwasserstoff hervorbrachten, und welche mit Kali unter Entwickelung von Ammoniak die Kalisalze von der ursprünglichen Säure bildeten.

Das trichloroxalsaure (chloressigsaure) Ammoniumoxyd gibt beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure einen Körper, dessen empirische Zusammensetzung $= C^4Cl^3N$ ist, und welcher 1,444 specif. Gewicht hat und bei $+ 81^0$ kocht. Durch Kalilauge wird er zersetzt unter Bildung von trichloroxalsaurem Kali. Kalium zersetzt ihn mit vieler Heftigkeit, aber die Producte sind noch nicht genauer studirt worden. Trichloroxamid (Chloracetamid) liefert denselben Körper, wenn man dasselbe mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt.

In Folge des Verhaltens von oxalsaurem Ammoniumoxyd und Oxamid, so wie von ameisensaurem Ammoniumoxyd, dass sie durch Verlust von Wasser die Bildung von Cyan und Cyanwasserstoffsäure veranlassen, stellen Dumas, Malaguti und Leblanc sich vor, dass die Reactions-Verhältnisse durch folgende Formeln vorgestellt werden können:

Oxalsaures Ammoniumoxyd $\dot{N}H^4\ddot{C} - 4\dot{H} = C^2N$.

Ameisensaures " $\dot{N}H^4C^2HO^3 - 4\dot{H} = C^2NH$.

Acetylsaures " $\dot{N}H^4C^4H^3O^3 - 4\dot{H} = C^2NH + C^2H^2$.

Buttersaures Ammoniumoxyd $\dot{N}H^4C^8H^7O^3 - 4\dot{H} = C^2NH + C^6H^6$.
Valeriansaures „ $\dot{N}H^4C^{10}H^9O^3 - 4\dot{H} = C^2NH + C^8H^8$.

Sie haben ferner gefunden, dass die hier angegebenen Sauerstoff-freien Verbindungen auch hervorgebracht werden können, wenn man wasserfreie Phosphorsäure auf die Amide der in Frage stehenden Säuren einwirken lässt.

Das Acetamid kann zu diesem Zweck leicht durch Behandeln des acetylsauren Aethyloxyds mit flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Es hat einen kühlenden etwas süssen Geschmack, ist fest, weiss, zerfliesslich, und es krystallisirt nach dem Schmelzen beim Erkalten in schönen Krystallen. Es schmilzt bei + 78° und kocht bei + 221°. Die Zusammensetzung desselben ist = $C^4H^3O^2 + NH^2$. Mit Phosphorsäure bildet es leicht Cyanmethyl (Cyanhydrate de methylene).

Das Butyramid gibt beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure einen Körper, welchen Dumas, Malaguti und Leblanc Cyanhydrate de metacetone nennen, insofern sie die Zusammensetzung = C^8H^7N oder $C^2NH + C^6H^6$ fanden. Aber dieser Körper muss viel mehr als das Cyanür von C^6H^7, d. h. als C^6H^7Cy betrachtet werden. Er bildet eine ölartige Flüssigkeit, welche angenehm, gewürzhaft, und dem Bittermandelöl ähnlich riecht. Sein specif. Gewicht ist 0,795 bei + 12°,5 und sein Siedepunkt + 118°,5. Mit Kalium bildet er Cyankalium, Wasserstoffgas und einen neuen Kohlenwasserstoff.

Valeramid gibt beim Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure dasselbe Product, wie valeriansaures Ammoniumoxyd. Das Product, welches die Entdecker Cyanhydrate de butyrene nennen, ist analog dem Valeronitril, welches Schlieper durch Behandlung des Leims mit Chromsäure dargestellt hat. Bei der

Einwirkung von Kalium bildet es in der Kälte unter Entwickelung von Wasserstoffgas einen neuen Kohlenwasserstoff und Cyankalium. Mit Kalilauge bildet es wieder Valeriansäure.

Dumas, Malaguti und Leblanc geben an, dass die Amide leicht dargestellt werden können, wenn man Ammoniak in einem verschlossenen Gefässe auf die Aethyloxyd-Verbindung der Säure bei einer Temperatur einwirken lässt, welche + 100° übersteigt, und dass dann die Bildung des Amids auch sehr leicht in solchen Fällen vor sich geht, in welchen sie sonst schwierig stattfindet, wie diess z. B. mit benzoesaurem Aethyloxyd der Fall ist.

Indem sich Dumas, Malaguti und Leblanc die durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure hervorgebrachten Sauerstoff-freien Producte als Verbindungen von Cyanwasserstoff mit einem anderen Körper vorstellen, welcher dann die Eigenschaften eines Halids, d. h. eine gewisse Analogie mit dem Aethyloxyd haben würde, und indem sie in Folge davon erwarteten, dass ein Alkali nach der Analogie eine Alkoholart damit hervorbringen müsse, in welcher Vermuthung sie sich jedoch bei ihren Versuchen getäuscht fanden, werfen sie die Frage auf, ob nicht auch die Amide ebenfalls richtiger als Verbindungen von Cyanwasserstoff und einem anderen Körper anzusehen seien, wodurch ein Studium der Verhältnisse der Amide gegen Kalium in und für die Entscheidung der Hauptfrage von Wichtigkeit sein dürfte. Nach dieser Vorstellungsweise würde das Acetamid = $C^2NH + C^2H^4O^2$ sein. Bei der Behandlung mit Kalium erkannten sie allerdings auch die Bildung von Cyankalium; aber da sich dabei auch freies Wasserstoffgas und ein gasförmiger Kohlenwasserstoff ent-

wickelten, so glauben sie, dass diese Ansicht von der Natur des Acetamids nur dann eingeräumt werden könne, wenn man annehmen wollte, dass der Holzgeist in dem Augenblicke, wo er aus seiner Verbindung mit Cyanwasserstoff frei gemacht wird, eine andere Einwirkung erleidet, als unter gewöhnlichen Umständen. Analog dem Acetamid verhalten sich Metacetamid, Butyramid und Valeramid. Aber sie bemerken dabei, dass dieses Verhalten, so weit es bis jetzt beobachtet worden ist, nur bei gewissen Amiden stattfindet, und dass Benzamid und Cuminamid beim Schmelzen kein Cyankalium geben. Die von Wöhler und Liebig beim Benzamid beobachtete Bildung desselben betrachten sie als von einem secundären Reactions-Verhältnisse abhängig gewesen.

Die bis jetzt von Dumas, Malaguti und Leblanc ausgeführten Versuche sind nur mit solchen Säuren angestellt worden, welche 3 Atome Sauerstoff enthalten.

Wenn mehrere von diesen Sauerstoff-freien Stickstoffverbindungen in ihren Reactions-Verhältnissen untersucht und unter einander verglichen werden, so dürften die dabei erhaltenen Resultate vieles Licht über die theoretischen Ansichten in der Chemie verbreiten können, insbesondere über die Frage, ob mehrere von den Kohlenwasserstoffen, welche dabei als Radicale auftreten, im isolirten Zustande dargestellt werden können. Inzwischen scheint mir die Annahme von dem Vorhandensein von Cyanüren in mehreren der vorhin angeführten Verbindungen weit einfacher und mit den gefundenen Reactions-Verhältnissen übereinstimmender zu sein, wie die, dass Cyanwasserstoff darin vorkomme. Wahrscheinlich dürften auch die Kohlenwasserstoffe, welche in mehreren von die-

sen Verbindungen angenommen werden müssen, nicht so zahlreich sein, wie sie es auf den ersten Blick zu sein scheinen, wenn man sich nur erinnert, dass auch zwischen ihnen binäre Verbindungen existiren können, welche bei ihren Zersetzungen durch verschiedene chemische Agentien ungleich afficirt werden.

Pflanzenbasen. Ansichten über ihre Zusammensetzung.

Bekanntlich ist die Natur der Pflanzenbasen schon lange der Gegenstand verschiedener theoretischer Ansichten und mehrfacher Untersuchungen gewesen. Ungeachtet man wahrscheinlich auf dem richtigen Wege zur Erforschung ihrer rationellen Zusammensetzung ist, wenn man sie als gepaarte Ammoniak-Verbindungen betrachtet, so haben doch einige Chemiker diese Annahme nicht als den richtigen Ausgangspunkt angesehen, weil diese Pflanzenbasen durch Kochen mit Salpetersäure oder kaustischem Kali weder salpetersaures Ammoniumoxyd bilden noch Ammoniak frei machen. Der Umstand, dass Schwefelsäure in vielen ihrer organischen Verbindungen dieselbe Rolle spielt, d. h. sich in einem Zustande darin befindet, worin sich mehrere der Eigenschaften von freier Schwefelsäure nicht mehr äussern, wurde dabei natürlicherweise nicht in Betracht gezogen, und noch weniger schenkte man dem Umstande Aufmerksamkeit, dass Stickstoff auch ein Bestandtheil der mit dem Ammoniak gepaarten Verbindung sein könne, oder dass vielleicht manche Pflanzenbase in ihren Verhältnissen noch zu wenig untersucht sei, um zu entscheiden, ob sie nicht auch, in Uebereinstimmung mit dem, was Rochleder und Wertheim[1]) vor zwei Jahren über Piperin, Narkotin und Narkogenin angaben, eine salzartige Zusammensetzung haben könnten.

---

1) Berzelius' Jahresbericht, 1847, S. 551.

Ohne Rücksicht auf die Unfähigkeit der Pflanzenbasen, beim Erhitzen zu explodiren, und auf mehrere andere Verhältnisse derselben gegen chemische Reagentien zu nehmen, hat Fresenius [1]), indem er, wie es scheinen will, dem von Muspratt und Hoffmann entdeckten Nitronilanin (Nitranilin) ein besonderes und fast ausschliessliches Stimmrecht einräumt, zu zeigen gesucht, dass die Pflanzenbasen zwar zuweilen einen Kohlenwasserstoff mit Stickstoff enthalten, aber meistens eine von den Oxydationsstufen des Stickstoffs $\dot{N}$ (Nitra), $\ddot{N}$ (Nitre), $\dddot{N}$ (Nitri), $\ddddot{N}$ (Nitro), $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ (Nitru).

Zur ersten Gruppe der Pflanzenbasen gehören solche, welche keine Oxydationsstufe von Stickstoff enthalten, als Anilin, Nikotin, Sinamin. Zu der zweiten Gruppe gehören *Nitra*harmalin $= C^{24}\left\{\begin{matrix}H^{15}\\ \dot{N}\end{matrix}\right. N$ und *Binitra*theobromin. In die dritte Gruppe gehört *Nitre*caffein $= C^{8}\left\{\begin{matrix}H^{5}\\ \ddot{N}\end{matrix}\right. N$, so wie auch *Nitre*coniin, *Nitre*sinapolin, *Nitre*cinchonin und Urenoxyd-Ammoniak (Harnstoff). Die vierte Gruppe enthält nur *Binitri*chelidonin $= C^{40}\left\{\begin{matrix}H^{20}\\ 2\dddot{N}\end{matrix}\right. N$. Die fünfte Gruppe umfasst *Nitro*strychnin $= C^{44}\left\{\begin{matrix}H^{25}\\ \ddddot{N}\end{matrix}\right. N$, *Nitro*menispermin, *Nitro*staphysain, *Nitro*delphinin, *Nitro*chinin, und *Nitra*nilin. Der sechsten Gruppe gehört nur *Nitru*jervin $= C^{60}\left\{\begin{matrix}H^{45}\\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}\end{matrix}\right. N$ an.

Die übrigen Pflanzenbasen enthalten nach Fre-

---

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 149.

senius' Ansicht ein Sauerstoff-haltiges Radical, wohin Morphin, Codein u. s. w. gehören. Nach welcher rationellen Weise sie jedoch zusammengesetzt betrachtet werden sollen, so hält er dieses noch für ganz unentschieden. Denn dass das Morphin nach der Formel $C^{35}H^{37}O^{6}NH^{3}$ zusammengesetzt sei, sieht er als eben so problematisch an, wie die Formeln $C^{35}\left\{\begin{matrix}H^{20}\\O^{6}\end{matrix}\right.N$ oder $C^{29}\left\{\begin{matrix}H^{20}\\6\dot{C}\end{matrix}\right.N$.

Morphin. In Bezug auf den Umstand, dass sich die Summe der Atome von Wasserstoff und Stickstoff in der Formel für das Morphin = $NH^{3} + C^{35}H^{17}O^{6}$, welche wir nach den Analysen von Regnault so wie von Will und Gregory als den Ausdruck der Zusammensetzung dieser Pflanzenbase angenommen hatten, nicht gerade auf durch 4 theilen lasse, hat Laurent[1] diesen Gegenstand einer neuen Prüfung unterworfen, um sowohl das Atomgewicht als auch die elementare Zusammensetzung zu ermitteln. Durch Zersetzung von chlorwasserstoffsaurem Morphin mit salpetersaurem Silberoxyd fand er das Atomgewicht = 3550—3562,5, und bei der Analyse von umkrystallisirtem Morphin fand er so viel Kohlenstoff und Wasserstoff darin, dass, wenn man den Stickstoff und Sauerstoff zu N und O^{6} darin eintretend annimmt, der erstere 34 Atomen und der letztere 19 Aequivalenten entspricht. Diesem nach würde jetzt die rationelle Formel für das Morphin = $NH^{3} + C^{34}H^{16}O^{6}$ sein, entsprechend einem Atomgewicht von 3562,5. Diese neue Formel schliesst denn 1 Atom C und 1 H weniger ein, wie die bisher angenommenen.

Piperin. Gleichzeitig hat Laurent auch den Gehalt an

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 359.

Kohlenstoff und Wasserstoff in Piperin untersucht, und er hat dafür die Formel $C^{34}H^{19}NO^{6}$ bestätigt, welche für diesen Körper nach Regnault's Analyse berechnet worden war. Nach diesem Resultate werden Morphin und Piperin so lange als isomerische Körper erscheinen (wenn die oben für Morphin angeführte Formel bestätigt werden sollte), bis der in beiden Basen mit dem Ammoniak gepaarte Körper genauer erforscht sein wird. Laurent hat der von Rochleder und Wertheim angegebenen salzartigen Zusammensetzung mit keinem Wort erwähnt.

Molyn[1]) bereitet Strychnin auf folgende Weise: 8 Pfund gröblich zerstossene Krähenaugen werden mit Wasser zu einem Teig angerührt und dieser einer Temperatur von + 20 — 25° ausgesetzt, worauf er nach 1 bis 2 Tagen in Gährung geräth. Nach ungefähr 18 — 20 Tagen ist die Gährung vollendet. Die Masse wird dann ausgepresst, der Rückstand einige Male mit Wasser ausgekocht, alle Auszüge vermischt, bis zu 24 Pfund verdunstet, ½ Pfund Kalkhydrat hinzugesetzt und damit 8 — 10 Stunden lang ruhig stehen gelassen. Darauf wird das Flüssige abgeschieden und ausgepresst, aufgekocht, mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuss vermischt, der gebildete Gyps abfiltrirt, die Flüssigkeit bis zu 4 Pfund verdunstet und von Neuem mit 1 Unze Kalk versetzt. Die auf diese Weise erhaltenen beiden Kalk-Niederschläge werden getrocknet, fein gerieben und mit 12 Pfund Alkohol digerirend ausgezogen. Die Lösung in Alkohol, welche Strychnin, Brucin und Farbstoffe enthält, wird verdunstet, worauf sie zuerst das

Strychnin.

1) Journ. de Ch. med. XXII, 507, und daraus in Buchn. Repert. XLVII, 395.

Strychnin absetzt, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Alkohol rein erhalten wird.

Chinin. Laurent[1]) hat zwei Bestimmungen des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff in einem Chinin gemacht, welches vor der Analyse längere Zeit geschmolzen erhalten worden war. Dabei fand er 73,4 und 73,54 Proc. Kohlenstoff und 7,14 und 7,07 Proc. Wasserstoff, wonach er für diese Pflanzenbase die Formel = 2 Mal $C^{19}H^{11}NO^{2}$ aufstellt, welche auch besser mit dem von Gerhardt und Liebig gefundenen Procenten-Gehalt an Platin in dem Doppelsalze von Chininchlorammonium und Platinchlorid übereinstimmt. Die bis dahin für das Chinin angenommene Formel ist = $C^{20}H^{12}NO^{2}$, und sie dürfte nicht eher aufgegeben werden müssen, als bis die neue von mehreren Seiten her controlirt worden ist.

Cinchonin. Derselbe Chemiker hat auch zwei Bestimmungen des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff im Cinchonin gemacht und er hat in Folge der erhaltenen Resultate die frühere Formel dafür = $C^{20}H^{12}NO$ in $C^{38}H^{22}N^{2}O^{2}$ verändert. Diese neue Formel betrachtet er ausserdem noch bestätigt, nicht bloss durch die Analysen, welche wir schon über das, von Berzelius sogenannte schwefelsaure Cinchoninammoniumoxyd und über die basischen Salze des Cinchonins mit Jodsäure und Salpetersäure haben, sondern auch durch seine eigne Analyse des bis jetzt noch nicht analysirten neutralen Cinchoninchlorammoniums, welches Salz er aus der Lösung desselben in Alkohol bei freiwilliger Verdunstung in schönen Krystallen bekam, welche Tafeln mit rhombischer Basis waren, und welche, um mit seiner Formel überein zu stimmen, so

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 363.

betrachtet werden müssen, dass sie 2 Atome Chlorammonium mit dem in dem Cinchonin vorhandenen organischen Paarlinge verbunden enthalten. Um seine Formel geltend zu machen, muss man auch für das Platindoppelsalz eine Zusammensetzung $= \text{cin}Am^2Cl^2 + 2PtCl^2 + 2\dot{H}$ annehmen. Ich kann also, selbst wenn Laurents Zahlen von anderen Chemikern bestätigt werden sollten, die unnöthige Verdoppelung des Atomgewichts nur missbilligen, und demnach nur annehmen, dass die Zusammensetzungsformel für das Cinchonin $= C^{19}H^{11}NO$ ist, welche, bis die Natur des Paarlings genauer erforscht sein wird, mit der rationellen Formel $= Ak + C^{19}H^{8}O$ auszudrücken ist.

Mit dem bis jetzt wenig erforschten Chinoidin, Chinoidin. welches auch amorphes Chinin und ᵇChinin genannt worden ist, hat Winckler[1]) einige Versuche angestellt, hauptsächlich in der Absicht, um es von fremden Stoffen (Chinin, Cinchonin, Chinidin, Farbstoffen) zu reinigen mit denen es bis jetzt verunreinigt erhalten worden war. Er übergiesst das rohe Chinoidin, so wie es im Handel vorkommt, mit seiner gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure von 1,83 bis 1,84 specif. Gewicht mit der Vorsicht, dass sich das Gemische nicht erwärmt, und dann lässt er das Gemische einige Tage lang ruhig stehen. Darauf wird die Masse mit vielem Wasser verdünnt und ein abgeschiedener dunkler, nicht bitter schmeckender Körper abfiltrirt. Die Lösung wird mit kohlensaurem Natron versetzt und gekocht, wodurch sich zuerst der Farbstoff abscheidet und die Lösung daher nur noch eine schwach gelbe Farbe behält. Nach einem grösseren Zusatz von dem Fällungsmittel schlägt sich

1) Jahrbuch für pract. Pharm. XIII, 361. XV, 281.

dann ein reineres, fast weisses Chinoïdin nieder, welches, wenn man es in Essigsäure wieder auflöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann mit Ammoniak ausfällt, so rein erhalten wird, dass es nach dem Trocknen nur noch eine blassgelbe Farbe hat. Es enthält aber dann noch die fremden Basen. Durch Auflösen in Aether wird es von Cinchonin und Chinidin befreit, indem diese theils ungelöst bleiben und theils wieder auskrystallisiren. Die Lösung wird darauf mit Schwefelsäure vermischt und zur Krystallisation verdunstet, wo dann schwefelsaures Chinin daraus anschiesst. Die davon getrennte Flüssigkeit gibt nun mit kohlensaurem Natron einen Niederschlag von einem sehr reinen Chinoidin.

Das auf diese Weise gereinigte Chinoidin ist ein gelblich weisses Pulver, welches beim Reiben im hohen Grade elektrisch wird, sich in Alkohol und in Aether auflöst, und mit Säuren unkrystallisirbare Salze bildet.

Da eine Lösung von salzsaurem Chinoidin nicht durch unterschwefelsaures Natron gefällt wird, so wendet Winckler dieses Salz zur Prüfung an, ob das Chinoidin frei von Chinin und Cinchonin ist. Wird eine concentrirte Lösung von salzsaurem Chinin mit einer Lösung von unterschwefelsaurem Natron versetzt, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag welcher in Wassar fast unlöslich ist, und welcher nach dem Waschen und Trocknen metallisch glänzend und krystallinisch ist. Wird derselbe Reactions-Versuch mit salzsaurem Cinchonin gemacht, so bilden sich fast augenblicklich kleine, aber sehr deutliche vierseitige Prismen.

Mulder[1]) hat einige Einwürfe über die Ansicht ausgesprochen, nach welcher man das Chinoidin als amorphes Chinin betrachtet. Aber da seine Einwürfe hauptsächlich die pharmacodynamischen Wirkungen dieses Körpers berühren, so wie auch bis zu einem gewissen Grade die Frage, ob dieser Körper auch wohl schon ganz rein dargestellt worden sei, ohne selbst hierüber Versuche angestellt zu haben, und da er ausserdem von der vorhin angeführten neuen Reinigungsmethode dieses Körpers von Winckler noch keine Kenntniss gehabt zu haben scheint, so glaube ich nur das Erscheinen des Aufsatzes von Mulder anzeigen zu müssen.

Winckler[2]) gibt die folgenden Eigenschaften von einer neuen Pflanzenbase an, welche er *Chinidin* nennt (welche aber nicht dieselbe ist, die schon früher von ihm so genannt wurde, und welche er nun für Aricin erklärt). Er hat sie in einer der Huamalies-China in ihren äusseren Characteren nahe verwandten Chinarinde gefunden. Sie schiesst aus ihrer Lösung in Alkohol in dem Amygdalin ähnlichen, schwach glänzenden, weissen Krystallen an, welche ziemlich hart sind, und welche sich unter einem Mikroscop als farblose, durchsichtige, rhombische Tafeln ausweisen. Von Spiritus wird sie leichter als Cinchonin aber schwieriger als Chinin aufgelöst. In Wasser löst sie sich noch weniger auf. Das schwefelsaure Salz desselben ist vollkommen dem Chininsalze ähnlich, aber es schillert blau, wenn man Schwefelsäure zusetzt, wiewohl schwächer als das Chininsalz. Das Hydrat davon hat ein voluminöseres An- Chinidin.

1) Chemische Untersuchungen, herausgegeben von Mulder. Heft 2, 1847, S. 286.

2) Buchn. Repert. XLVIII, 384.

sehen, als das Cinchoninhydrat, und die krystallisirte Base löst sich ohne Farbe in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure auf. Das Platindoppelsalz ist im Ansehen dem entsprechenden Chininsalze ganz ähnlich, und es enthält auch dieselbe Quantität von Platin, wie dieses, nämlich 26,4 Procent.

Buchner[1]) hat ebenfalls einige Versuche mit einer ihm von Winckler zugesandten Probe von diesem Chinidin angestellt, und er glaubt danach, dass dasselbe im Ansehen dem Cinchonin ähnlicher sei als dem Chinin. Bei der Behandlung gleicher Quantitäten von schwefelsaurem Chinidin, Chinin und Cinchonin mit gleichen Gewichtsmengen Chromsäure fand er, dass das erstere Salz eine blassgelbe, das zweite eine citronengelbe und das dritte eine blassgelbe Flüssigkeit liefert. Wenn gleiche Quantitäten von diesen Pflanzenbasen in Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Chlorwasser behandelt und dann mit kaustischem Ammoniak vermischt wurden, so bildete das Chinidinsalz eine blassgrüne, das Chininsalz eine dunkel smaragdgrüne und das Cinchoninsalz eine weisstrübe Flüssigkeit.

Corydalin. Ruickholdt[2]) hat unter Wackenroder's Leitung das Corydalin bearbeitet. Er hat es aus der Wurzel von Corydalis bulbosa cava ausgezogen. Die Wurzel wurde in kleinere Stücke zerstossen, und 3 Tage lang mit der 8fachen Gewichtsmenge kalten Wassers behandelt, welches mit 1 Procent Salzsäure vermischt worden war. Die Lösung wurde mit einigen Unzen Kalkhydrat vermischt und damit einige Zeit ruhig stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit abfiltrirt

1) Daselbst, S. 388.
2) Archiv der Pharm. XLIX, 139.

und mit kohlensaurem Natron vermischt, wodurch ein geringer grünlich weisser Niederschlag gebildet wurde. Da die davon abfiltrirte Flüssigkeit nun mit Galläpfeltinctur einen ziemlich reichlichen Niederschlag gab, so wurde sie mit einem Zusatz von Salzsäure verdunstet. Dabei schied sich eine grüne, holzartige Masse ab, und die davon befreite Flüssigkeit setzte nach einigen Tagen einen krystallinischen Körper ab. Da sich jene harzähnliche Masse in Salzsäure mit Zurücklassung eines schwarzen Körpers auflöste, so glaubt Ruickholdt, dass sie ein verändertes Corydalin sei. Der krystallinische Körper löst sich grösstentheils in warmem Alkohol auf und die Lösung setzt beim Erkalten eine Masse ab, welche im Ansehen dem schwefelsauren Chinin ähnlich ist.

Der zuerst mit Kalkhydrat erhaltene Niederschlag gibt, gleichwie auch der durch kohlensaures Natron gebildete Niederschlag viel Corydalin ab, wenn man beide mit Alkohol in der Wärme behandelt. Beim Verdunsten der Lösung in Alkohol bleibt es in Gestalt einer grünbraunen spröden Masse zurück. Man reinigt es dann durch Auflösen in Salzsäure, Fällen mit kohlensaurem Natron und Wiederauflösen in Spiritus, welcher es dann beim Verdunsten als eine schmutzig grüne, spröde, undurchsichtige Masse zurücklässt. Das dabei erhaltene Corydalin stimmte in seinen Eigenschaften mit dem überein, wie es schon früher bekannt geworden war. Ungeachtet man daraus ziemlich deutlich einsehen kann, dass es nach der angeführten Bereitungsmethode noch nicht rein war, so wurde es doch einer Elementaranalyse unterworfen und bei dieser zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{45}	60,190	59,59
H^{27}	5,897	5,89
N	3,016	3,09
O^{18}	30,897	31,43.

wonach dafür die Formel $C^{54}H^{27}NO^{19}$ und das Atomgewicht zu 6062 berechnet wurde. Dieses Resultat weicht sehr von der Formel ab, die F. Döbereiner vor mehreren Jahren aus der Analyse dieses Körpers ableitete, nämlich $C^{68}H^{44}N^{2}O^{21}$.

Wackenroder hat in einer Nachschrift zu dieser Abhandlung bemerkt, dass er in Gemeinschaft mit Ludwig einige Versuche mit dem salzsauren Salze dieses Körpers ausgeführt habe. Dieses salzsaure Salz wurde dadurch erhalten, dass man eine mittelstarke Salzsäure eine Zeit lang mit einem grossen Ueberschusse von Corydalin digerirte. Es bildet sich dann eine grüne harzähnliche Masse, welche sie für ein basisches Salz hielten, und eine dunkle gelbgrüne Lösung, welche sauer reagirte und welche nach der Behandlung mit Thierkohle und Filtriren beim Verdunsten das salzsaure Corydalin gab. Dieses Salz bildet büschelförmig vereinigte gelbgrüne Krystalle, deren Grundform ein gerades rhombisches Prisma ist. Es schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und aus der Lösung in Wasser wird das Corydalin sowohl durch Ammoniak als auch durch Natron niedergeschlagen, aber ein Ueberschuss von Natron löst es wieder auf. Bei + 100° verliert das Salz 12,5 Procent an Gewicht und zwischen + 145° und + 170° noch ein Mal 3,017 Procent. Wackenroder versucht zwar, auf den Grund dieses Atomgewichts für das Corydalin die Formel $C^{50}H^{50}NO^{20}$ aufzustellen, wonach das Atomgewicht = 6344 sein

würde, aber da hieraus dennoch folgen würde, dass nur ½ Aequivalent Stickstoff in die salzsaure Verbindung, wenn man sie als ein Corydalinchlorammonium betrachtet, einginge, so halte ich es für am besten, auf dieses noch unreine Präparat keine theoretische Speculationen anzuwenden, während das einzige Resultat, welches daraus gezogen werden kann, mir doch nur darin zu bestehen scheint, dass das bis jetzt am reinsten dargestellte Corydalin einen elektronegativen Bestandtheil enthält, welcher einen Theil des Basischen gesättigt hat und dadurch für das Ganze ein abnormes Verhalten herbeiführt.

Thein.

In Bezug auf die Angabe von Payen [1]), dass die Formel des Caffeins = $C^{16}H^{10}N^{4}O^{5}$ sei, hat Nicholson [2]) diesen Körper analysirt. Er hat sowohl den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff darin, als auch den Gehalt an Platin in dem Caffeinammonium-Platinchlorid bestimmt, woraus auf das Deutlichste folgt, dass die nach den Analysen von Stenhouse für diese Pflanzenbase aufgestellte Formel = $NH^{3} + C^{16}H^{7}N^{5}O^{4}$ vollkommen richtig ist. Da Caffein und Thein aller Wahrscheinlichkeit nach einerlei Körper sind, so will ich in dem Folgenden die Bezeichnung Thein, anstatt Caffein, anwenden und zugleich den Paarling darin = $C^{16}H^{7}N^{3}O^{4}$ mit *thn* ausdrücken, indem ich jedoch daran erinnere, dass Nicholson sein Thein aus Caffeebohnen dargestellt hat.

Salpetersaures Silberoxyd-Theinammoniak, $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$ + *thn*Ak, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Thein in Wasser oder Alkohol mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Sind die

1) Berzelius' Jahresb. 1848, S. 330.
2) Philosophic. Magaz. XXXI, 115.

Lösungen concentrirt, so scheidet sich die Verbindung in weissen krystallinischen Klumpen ab. Das Salz wird nicht durch Wasser zersetzt, und es kann daher durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Im trocknen Zustande schwärzt es sich nicht im Lichte. Von kaltem Wasser und Alkohol wird es schwieriger aufgelöst, als wenn die Lösungsmittel warm sind. Die Verbindung ist auf ihren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Silber untersucht worden.

Quecksilberchlorid-Theinammoniak, 2HgCl+*thn*Ak, bildet sich, wenn die Lösung von Thein in Wasser oder Alkohol mit einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid vermischt wird. Das Gemisch bleibt anfangs klar, aber nach einigen Augenblicken erstarrt es zu einer Masse von kleinen weissen Krystallen, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Das Salz ist sehr löslich in Wasser, Alkohol, Salzsäure und Oxalsäure, und es scheint mit den letzten beiden Säuren eine krystallinische Verbindung eingehen zu können. Es ist auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber analysirt worden.

Theinammonium-Goldchlorid, *thn*AmCl + $AuCl^3$, entsteht, wenn man eine Lösung von Thein in Salzsäure mit einem Ueberschuss von Goldchlorid versetzt. Sind die Lösungen concentrirt, so setzt sich die Verbindung sehr bald in Gestalt einer schön citronengelben Krystallmasse ab. Nach einigen Auswaschungen mit Wasser wird das Salz mit Alkohol umkrystallisirt, wobei es dann in langen, orangegelben Nadeln anschiesst. Wird die Lösung in Wasser gekocht, so scheidet sich daraus ein gelber flockiger Körper ab, welcher in Wasser und in Alkohol unlöslich ist, sich aber in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Das trockne

Salz verändert sich nicht im Lichte, und es kann ohne Zersetzung bis zu + 100° erhitzt werden.

Ausser diesen angeführten und analysirten Theinverbindungen hat Nicholson die Beobachtung gemacht, dass wenn man die Lösung des Theins in Alkohol zu einer warmen Lösung von Cyanquecksilber setzt, beim Erkalten ein Doppelsalz in Krystallen abgeschieden wird. Setzt man eine Lösung von Thein in Salzsäure zu einer Lösung von Chlorpalladium, so erhält man einen schönen braunen Niederschlag, und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit setzt sich nach einiger Zeit eine andere Verbindung in Gestalt von gelben Schuppen ab. Das Thein gibt keinen Niederschlag mit schwefelsaurem Kupferoxyd, Zinnchlorür, essigsaurem Bleioxyd, und schwefelsaurem Quecksilberoxydul.

Rochleder[1]) hat einige Beobachtungen an dem aus Caffeebohnen bereiteten Theins mitgetheilt, welche im hohen Grade eine genauere Erforschung wünschenswerth machen. Wird das Thein mit einem höheren Schwefelammonium gekocht, so reagirt die Flüssigkeit nachher mit Eisenchlorid auf Schwefelcyan. Wird ferner das Thein mit Natronkalk bis zu + 180° erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak und Kohlensäure, unter gleichzeitiger Bildung von Cyannatrium. Nach diesen Verhältnissen, glaubt Rochleder, dass sich ein Theil des Kohlenstoffs im Thein in Gestalt von Cyan befinde. Piperin, Morphin, Chinin und Cinchonin bilden bei derselben Behandlung kein Cyannatrium

Wird Theinammonium-Platinchlorid mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so krystallisirt aus der erhal-

---

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 201.

tenen Flüssigkeit beim Erkalten ein neues Platindoppelsalz in glänzenden sechsseitigen Tafeln aus.

Kocht man Thein mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so erhält man aus der dann vorsichtig verdunsteten Flüssigkeit einen Körper, welcher entweder Alloxan oder eine demselben sehr ähnliche Substanz ist.

Theobromin. Glasson[1] hat unter Will's Leitung das Theobromin untersucht. Da das Theobromin, womit er seine Versuche anstellte, nicht vollkommen rein war, so reinigte er es dadurch, dass er die krystallisirte Verbindung desselben mit Chlorwasserstoffsäure durch verdünntes Ammoniak ausfällte. Dann zeigte es sich bei der Analyse zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	47,13	46,67
H^8	4,60	4,44
N^4	31,27	31,11
O^4	17,00	17,78,

entsprechend der Formel $NH^3 + C^{14}H^5N^3O^4$, und einem Atomgewicht = 2250. Diese Zusammensetzungsformel, welche durch Analyse mehrerer Theobrominsalze controlirt worden ist, unterscheidet sich bedeutend von der, welche wir bisher als den Ausdruck für das Theobromin ansahen, und welche = $NH^3 + C^9H^2N^2O^2$ war.

Theobromin-Chlorammonium, *thb*AmCl, wird erhalten, wenn man das Theobromin in Chlorwasserstoffsäure auflöst, worauf es aus der Lösung in Krystallen anschiesst. Durch Wasser wird dieses Salz so zersetzt, dass sich ein basisches Salz abscheidet. Bei + 100° gibt es alles Chlor als Chlorwasserstoffsäure ab. Die Quantität des Chlors ist in dem Salze

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 335.

bestimmt worden, nachdem es vorher über Schwefelsäure und kaustischem Kalk getrocknet worden war.

Theobrominammonium-Platinchlorid, *thb*AmCl + $PtCl^2$ + 4$\dot{H}$, bildet sich, wenn man die Lösung von Theobromin in Salzsäure mit Platinchlorid versetzt. Es schiesst dann aus der Flüssigkeit in schönen monoklinometrischen Prismen an. Das Salz verwittert in der Luft und verliert bei + 100° alles Krystallwasser. Bei der Analyse wurden die Quantitäten von Platin und von Krystallwasser bestimmt.

Salpetersaures Theobrominammoniumoxyd, *thb*$\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, schiesst allmälig in geschobenen rhombischen Prismen an, wenn man eine Lösung von Theobromin in schwach warmer Salpetersäure ruhig stehen lässt. Dieses Salz wird durch Wasser zersetzt, und es verliert bei + 100° alle Salpetersäure. Der Gehalt an Salpetersäure ist durch Behandeln dieses Salzes mit kohlensaurem Baryt bestimmt.

Salpetersaures Silberoxyd-Theobrominammoniak, $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$ + *thb*Ak, wird in Gestalt von silberweissen, glänzenden Nadeln erhalten, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Theobrominammoniumoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Dieses Salz ist sehr schwer löslich und es kann als Reactionsmittel für Theobromin angewandt werden. Es ist vollständig analysirt worden.

Bei der Behandlung des Theobromins mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure hat Glasson sehr interessante Erscheinungen bemerkt. Es wird dadurch unter Entwickelung von Kohlensäuregas zersetzt. Das Bleisuperoxyd muss jedoch sehr vorsichtig zugesetzt werden, weil, wenn es im Ueberschuss hinzukommt, oder wenn man es längere Zeit in der Wärme dar-

auf einwirken lässt, der neu gebildete Körper wieder zersetzt wird, und man beobachtet dann nicht die Phänomene, welche sogleich angeführt werden sollen.

Nach beendigter Reaction ist die von dem schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit farblos, klar und schwach sauer. Beim Erhitzen mit Kali entwickelt sie Ammoniak. Leitet man Schwefelwasserstoff hinein, so schlägt sich Schwefel nieder. Sie färbt die Haupt purpurroth. Beim Behandeln mit kaustischer Talkerde färbt sie sich indigoblau, und ein Ueberschuss an Talkerde nimmt die Farbe wieder weg, aber diese kann durch vorsichtig zugesetzte Schwefelsäure wieder hergestellt werden. Verdunstet man die mit überschüssiger Talkerde versetzte Flüssigkeit bis zur Trockne, so entwickelt sie Ammoniak, indem sie eine rothe Farbe annimmt, und mit siedendem Alkohol kann darauf ein Körper ausgezogen werden, welcher daraus in rhombischen Prismen anschiesst. Diese Krystalle sind farblos, schwach sauer, leicht löslich in Alkohol, und sie gehen weder mit Platinchlorid noch mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberchlorid eine Verbindung ein. Genauer ist dieser Körper nicht untersucht worden, aber Glasson weist auf die grosse Uebereinstimmung hin, welche diese Reactionen mit denen des Alloxans haben.

Harmin. Fritzsche[1]) hat seine Untersuchungen zur Erforschung der Bestandtheile in den Säuren von Peganum Harmala fortgesetzt, und er hat zunächst die Eigenschaften der zweiten Base Harmin genauer bestimmt, welches früher Leukoharmin genannt wurde,

1) Bullet. physico-mathematique de l'acad. des Sciences de St. Petersburg. 11 Juni 1847. Daraus im Journal für pract. Chemie XLII, 275.

und welches neben Harmalin in dem Samen fertig gebildet enthalten ist. Wiewohl die Bereitungsweise desselben aus dem Samen, so wie auch die Bildung von saurem chromsaurem Harmalinammoniumoxyd schon früher angegeben worden sind [1]) so will ich hier doch gewisse Verhältnisse darüber mittheilen.

Erhitzt man saures chromsaures Harmalinammoniumoxyd in einem Glaskolben über + 120 so findet zwischen den Bestandtheilen eine so gewaltsame Reaction statt, dass sich ein Theil des dabei gebildeten Harmins verflüchtigt, während jedoch der grössere Theil davon auf dem Böden des Kolbens unter einer porösen und dunklen Masse zurückbleibt. Die Masse muss, so lange sie noch warm ist, gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, weil sie Neigung hat sich zu entzünden. Die Bildung des Harmins gründet sich darauf, dass ein Theil des Wasserstoffs in dem Harmalin auf Kosten der Chromsäure oxydirt wird, indem diese sich zu Chromoxyd reducirt. Durch Alkohol oder durch schwache und lauwarme Chlorwasserstoffsäure zieht man das Harmin aus dem Kolben aus, und durch Verdunsten der Alkohollösung oder durch Fällen der Lösung in Salzsäure mit Kali oder mit Ammoniak erhält man dann das Harmin. Auf diese Weise bekommt man jedoch nicht mehr als ungefähr 25 Procent Harmin von dem angewandten chromsauren Salze und ungefähr 65 Procent als Rückstand, wonach es also scheint, dass sich auch noch andere Producte bilden, unter denen sich, wie Fritzsche angibt, keine gasförmige befinden sollen.

In reichlicherer Menge erhält man aber das Harmin, wenn man salpetersaures Harmalinammoniumoxyd

---

1) Berzelius' Jahresbericht, 1846, S. 531.

in einem Kolben mit gleichen Theilen Salzsäure und Alkohol übergiesst und das Gemische so lange erwärmt, als man noch einen Geruch nach Aether bemerkt, worauf aus der Flüssigkeit beim Erkalten Harminchlorammonium in feinen Nadeln anschiesst, welche von der braungelben Flüssigkeit abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure, worin dieses Salz nur im geringen Grade auflöslich ist, gewaschen werden. Diese Krystalle löst man dann wieder in Wasser auf, wobei ein harzartiger Körper ungelöst bleibt, der abgeschieden wird, und dann schlägt man das Harmin aus der Lösung durch Kali oder Ammoniak nieder. Um es nun von Harmalin zu reinigen, übergiesst man das erhaltene Harmin mit Alkohol, setzt unter Erwärmen allmälig Salzsäure oder Essigsäure hinzu, digerirt die Lösung nahe bei ihrem Siedepunkte mit Thierkohle, und vermischt die dann wieder abfiltrirte Flüssigkeit unter stetem Umrühren mit Ammoniak, wodurch das Harmin sogleich niedergeschlagen wird, während das Harmalin noch längere Zeit aufgelöst bleibt. Beim langsamen Erkalten schiesst das Harmin in farblosen Krystallen an, welche mehrere Linien lang sind. Diese Krystalle sind spröde, glänzend, brechen stark das Licht, und ihre Form ist ein vierseitiges, rhombisches Prisma, dessen scharfe Seitenkanten mit schief stehenden Endflächen versehen sind. In Betreff der Löslichkeit des Harmins in Wasser verhält sich das Harmin wie das Harmalin, so dass es wegen seiner Löslichkeit darin nicht vollständig durch Ammoniak ausgefällt werden kann. Das Harmin selbst ist geschmacklos, aber die Salze desselben schmecken bitter. Wird es aus seinen Lösungen durch Ammoniak niedergeschlagen, so scheidet es sich in Gestalt von Oeltropfen ab, welche dann allmälig in Krystalle über-

gehen. Von Alkohol wird es weniger leicht, wie das Harmalin aufgelöst, und in Aether löst es sich wenig auf. Von siedendem Petroleum wird es nur unbedeutend aufgelöst, aber dagegen ist es ziemlich auflöslich in Citronenöl, Terpenthinöl und Baumöl. Beim Kochen mit Ammoniaksalzen treibt es aus diesen das Ammoniak aus, gleichwie dieses auch durch Harmalin geschieht, aber nicht so kräftig, wie dieses. Im reinen Zustande sind die Salze davon farblos, aber gewöhnlich nehmen sie eine gelbe Farbe an, und in verdünntem Zustande zeigen insbesondere die Alkohollösungen davon im reflectirten Lichte eine bläuliche Farbe. Nach einem Mittel von mehreren Analysen ist die Zusammensetzung desselben:

	Gefunden	Berechnet
C^{27}	74,16	74,346
H^{12}	5,55	5,489
N^{2}	13,02	12,834
O^{2}	7,27	7,331.

Die rationelle Formel dafür wird also $= NH^3 + C^{27}H^9NO^2$, und sie unterscheidet sich demnach von der von Harmalin nur um 2H. Das berechnete Atomgewicht ist = 2728,12. In den Formeln werde ich das Harmin, welches richtig Harminammoniak genannt werden muss, mit *hrm*Ak bezeichnen.

Harminchlorammonium, *hrm*AmCl + $4\dot{H}$, wird erhalten, wenn man Harmin in verdünnter Salzsäure auflöst und die Lösung dann mit einem grösseren Ueberschuss von Salzsäure vermischt, wodurch das Salz fast vollständig in Gestalt von nadelförmigen Krystallen niedergeschlagen wird. Das auf diese Weise bereitete Salz ist gelb, und bei + 100° geht das Krystallwasser daraus weg. Durch Krystallisiren mit starkem Alkohol wird es ebenfalls wasserfrei und

farblos erhalten, wiewohl es daraus auch in Nadeln anschiesst. Bei dem Verdunsten der Lösung in Alkohol zieht es jedoch leicht Feuchtigkeit an, wenn diese nicht davon abgehalten wird, das Salz ist sowohl auf den Gehalt an Wasser als auch im wasserfreien Zustande auf den Gehalt an Chlor analysirt worden.

Harminammonium-Platinchlorid, *hrm*AmCl + $PtCl^2$. Setzt man eine schwach saure Lösung von Platinchlorid zu einer ebenfalls schwach sauren Lösung von Harmin in Salzsäure, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der aber in der Flüssigkeit beim Erwärmen krystallinisch wird. Nach einer Mittelzahl von mehreren Analysen ist er zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{27}	37,90	38,250
H^{15}	3,17	3,060
N^2	—	6,603
O^2	—	3,772
Cl^3	—	25,079
Pt	23,25	23,236.

Quecksilberchlorid gibt mit *Harminchlorammonium* ein schwer lösliches Doppelsalz, welches in der Kälte flockig niederfällt, aber in der Wärme krystallinisch wird.

Harminbromammonium und *Harminjodammonium* sind der entsprechenden Chlorverbindung ähnlich.

Harmincyanammonium scheint nicht für sich zu existiren. Es bildet jedoch mit Eisencyanür ein Doppelsalz, welches hellgelb und krystallinisch ist, wenn es sich aus einer lauwarmen Lösung abscheidet, aber orangefarben und anders krystallisirt, wenn es aus einer siedenden Lösung gefällt wird. Das Doppelsalz mit Eisencyanid schlägt sich schmutzig gelb und flockig nieder, aber es wird durch fortgesetztes Sieden mit der Flüssigkeit ziegelroth und krystallinisch.

Harminrhodanammonium scheidet sich in schneeweissen, höchst feinen Krystallen ab. Es ist höchst schwer löslich in kaltem, aber etwas löslicher in warmem Wasser.

Schwefelsaures Harminammoniumoxyd. Das *neutrale Salz*, $\mathit{hrm}\dot{A}m\dddot{S} + 2\dot{H}$, wird erhalten, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit einem Ueberschuss von Harmin behandelt und die gebildete Lösung verdunstet, wobei es sich in feinen Nadeln absetzt. Einmal auskrystallisirt erfordert es eine bedeutende Quantität Wasser, um aufgelöst zu werden. Aus Alkohol krystallisirt es in grösseren Krystallen. Das Krystallwasser geht bei + 100° daraus weg. Das Salz ist auf seinen Gehalt an Schwefelsäure und an Wasser analysirt worden. Das *saure Salz*, $\mathit{hrm}\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, scheidet sich ebenfalls in feinen Krystallen ab, wenn man eine im Sieden bereitete Lösung von Harmin in Alkohol mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und dann erkalten lässt. Das Salz ist nur auf seinen Gehalt an Schwefelsäure analysirt worden.

Salpetersaures Harminammoniumoxyd schiesst leicht in Nadeln an. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und noch schwerer löslich in einem Wasser, welches freie Salpetersäure enthält, worin es die Harmalin-Verbindung übertrifft, so dass man in einem gewissen Fall die Salpetersäure anwenden kann, um Harmin von Harmalin zu trennen.

Kohlensaures Harminammoniumoxyd hat Fritzsche nicht darstellen können.

Oxalsaures Harminammoniumoxyd. Das *neutrale Salz* wird erhalten, wenn man eine siedende Lösung von dem sauren Salze so lange mit Harmin versetzt, bis ein krystallinischer Niederschlag anfängt sich ab-

zusetzen. Das Salz ist übrigens nicht weiter untersucht worden. Das *saure Salz*, $\mathit{hrm}\dot{A}m\bar{\bar{C}} + \dot{H}\bar{\bar{C}} + 2\dot{H}$, scheidet sich in feinen Krystallen ab, wenn man die Lösung, woraus sich das neutrale Salz abgesetzt hat, verdunstet. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Das Krystallwasser geht bei + 100° daraus weg. Das Salz ist auf seinen Gehalt an Wasser, Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt worden.

Acetylsaures Harminammoniumoxyd wird in krystallisirtem Zustande und beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung erhalten. In der Wärme scheint die Säure ganz und gar davon wegzugehen, mit Zurücklassung von Harmin.

Chromsaures Harminammoniumoxyd. Das *neutrale Salz* hat Fritzsche nicht darstellen können. Gewisse Erscheinungen scheinen jedoch auf die Existenz desselben hinzudeuten, wiewohl es sich bald zersetzt in freies Harmin und in das *saure Salz* $= \mathit{hrm}\dot{A}m\bar{\bar{C}}r^2$. Dieses saure Salz schlägt sich bei der Bereitung zuerst in öläbnlichen Tropfen nieder, welche nachher ein krystallinisches Aussehen annehmen. In kaltem Wasser ist es höchst schwer löslich, aber von warmem Wasser wird es in grösserer Menge aufgelöst. Von nicht gar zu starkem Alkohol wird es unzersetzt aufgelöst. Beim Erhitzen wird es zersetzt in frei werdendes Harmin und in eine neue Pflanzenbase. Das Salz ist analysirt worden, sowohl durch Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Chrom, als auch durch Bestimmung der Quantität von dem sauren Salze, welche aus einem bestimmten Gewicht Harminchlorammonium erhalten wird.

Hydrocyanharmalin.

In Berzelius' Jahresberichte XXVII, S. 347, wurde angeführt, dass Fritzsche bei der Darstel-

lung von Harmalincyanammonium gefunden zu haben glaubte, dass diese Verbindung vielmehr die Rolle einer Basis spiele, wie die eines Salzes, weil sie bei der Behandlung mit Salzsäure ein eigenthümliches krystallinisches Salz gab. Fritzsche[1]) hat seine Untersuchungen darüber fortgesetzt und dadurch in der That die Analogie dieser Verbindung mit Pflanzenbasen dargelegt. Die neue Pflanzenbase nennt er *Hydrocyanharmalin*.

Am schönsten wird diese neue Base erhalten, wenn man Harmalin in mit Cyanwasserstoffsäure imprägnirten Alkohol bis zur Sättigung im Sieden auflöst, die Lösung warm filtrirt und dann erkalten lässt, wobei sie sich dann in Gestalt von kleinen rhombischen Tafeln abscheidet. Sie bildet sich auch, wenn man eine Lösung von Harmalin in Essigsäure mit Cyanwasserstoffsäure versetzt, worauf sie sich dann nach einiger Zeit daraus in krystallinischer Form absetzt, wiewohl dabei nur eine geringe Ausbeute erhalten wird. Fällt man eine Lösung von einem Harmalinsalz mit Cyankalium, so bekommt man einen unkrystallisirten Niederschlag, welcher beim Trocknen in der Luft fortwährend nach Cyanwasserstoff riecht, während Harmalin wieder gebildet wird. Aber der Cyanwasserstoff kann darin stärker gebunden werden, wenn man den Niederschlag noch feucht mit Alkohol übergiesst und damit erhitzt, wo er sich dann auflöst und beim Erkalten krystallinisch wieder absetzt. Da das Hydrocyanharmalin in der Kälte und in kurzer Zeit nicht von Essigsäure angegriffen wird, so kann man diese Säure anwenden, um die neue Base von eingemengtem Harmalin zu reinigen.

1) Bullet. de la Classe physico-mathem. de l'Acad. des scienc. de St. Petersbourg 15 Oct. 1847.

Im krystallisirten Zustande erleidet das Hydrocyanharmalin keine Veränderung in der Luft oder wenn man es im getrockneten Zustande einer Temperatur von + 100° aussetzt. Aber bei + 180° ist aller Cyanwasserstoff daraus weggegangen mit Zurücklassung von Harmalin. Durch kaltes Wasser verändert es sich nicht, aber durch siedendes Wasser und siedenden Alkohol wird es allmälig zersetzt unter Abgabe von Cyanwasserstoff. Die Zusammensetzung desselben ist sowohl durch Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff, als auch durch Bestimmung des Verlusts an Cyanwasserstoff beim Erhitzen einer bestimmten Quantität in einem Bade von Chlorzink erforscht worden. Die Resultate sind:

	Gefunden	Berechnet
C^{29}	69,89	70,481
H^{15}	6,49	6,057
N^{3}	—	16,991
O^{2}	—	6,471.

	Gefunden	Berechnet
1 Atom Harmalin	89,04	89,072
1 Atom Cyanwasserstoff	10,96	10,928.

Das Atomgewicht des Hydrocyanharmalins ist also nach Fritzsche = 3090,86, und die rationelle Zusammensetzung, welche = $C^{27}H^{11}NO^{2}$ + CNH + NH^{3} zu sein scheint, und welche wir mit *hcyhml*Ak bezeichnen wollen, veranlasst den streng wissenschaftlichen Namen *Hydrocyanharmalin-Ammoniak* dafür. Das schwache Streben des Cyanwasserstoffs mit Ammoniak zu Cyanammonium in Verbindung zu treten, welches wahrscheinlich durch die Verwandtschaft des Paarlings zum Ammoniak überwunden wird, scheint, gleichwie auch das Weggehen von Cyanwasserstoff beim stärkeren Erhitzen, dafür zu sprechen, dass der

Cyanwasserstoff hier mit dem Paarling des Harmalins gepaart ist. Die Existenz dieser neuen Base und die Eigenschaften derselben liefern daher einen wichtigen Beitrag für die Theorie, welche die Zusammensetzung der organischen Körper durch Paarungs-Verhältnisse aufklärt.

Die Hydrocyanharmalinsalze haben einen noch geringeren Bestand als die Base selbst im freien Zustande und sie zerfallen leicht in Harmalinsalze und in frei werdenden Cyanwasserstoff. Diese Verwandlung findet jedoch leichter bei Mitwirkung von Wasser und besonders in verdünnten Lösungen statt. Beim Aufbewahren der ganz trocknen Salze geschieht inzwischen diese Zersetzung ebenfalls, wobei die vorhin immer weissen Salze in gelbgefärbte übergehen. Die Salze werden dadurch bereitet, dass man die Base in der Säure auflöst, deren Salz bereitet werden soll. Sie können nicht dadurch dargestellt werden, dass man ein Harmalinsalz mit Cyanwasserstoff behandelt, indem dieser vollständig von dem Salz wieder entweicht, ohne eine Verbindung mit dem Harmalin einzugehen.

Hydrocyanharmalin-Chlorammonium, *hcyhml*AmCl, setzt sich in farblosen und mit Secundärflächen versehenen Rhombenoctaedern ab, wenn man fein zertheiltes Hydrocyanharmalin mit einer hinreichenden Quantität von Wasser oder Alkohol und von Salzsäure behandelt, wobei sich die Base im Anfange auflöst, aber dann bald als ein Salz wieder auskrystallisirt. Dieses Salz ist auf die Weise analysirt worden, dass es zunächst gekocht wurde, wobei es sich zersetzt. Der sich dabei entwickelnde Cyanwasserstoff wurde in eine kalte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, wobei sich Cyansilber niederschlug. Aus

dem Rückstande wurde Harmalin mit Ammoniak und darauf durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber niedergeschlagen. Auf diese Weise wurden erhalten:

	Gefunden	Berechnet
1 Atom Harmalin		77,625
1 Aequivalent Cyanwasserstoff	9,51	9,524
1 Aequivalent Chlorwasserstoff	12,86	12,851.

Schwefelsaures Hydrocyanharmalin-Ammoniumoxyd. Sehr concentrirte Schwefelsäure löst die Base ohne Zersetzung mit gelber Farbe auf und aus der Lösung setzt sich dann das farblose Salz ab, in dem Maasse, wie sie Wasser allmälig anzieht. Eine verdünntere Säure verwandelt die Base in ein Salz, wobei jene ihre Farbe behält, und löst man die sehr fein zertheilte Base in sehr verdünnter Säure auf, so bekommt man eine klare und farblose Flüssigkeit, aus welcher sich das Salz allmälig in kleinen Krystallen absetzt, welche von dem Harmalinsalze vollkommen verschieden sind.

Salpetersaures Hydrocyanharmalin-Ammoniumoxyd scheidet sich ab, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt sind, anfangs in Gestalt von Oeltropfen, welche nach einiger Zeit ein krystallinisches Aussehen annehmen. Fritzsche hat weder dieses Salz noch irgend ein anderes Sauerstoffsalz analysirt.

Ungeachtet das Hydrocyanharmalin einen nur geringen Bestand hat, so zerfällt es doch nicht in Cyanwasserstoff und in Harmalin, wenn man es mit starken Oxydationsmitteln behandelt, sondern es scheinen diese auf die Base, als ein Ganzes für sich betrachtet, einzuwirken. Erhitzt man ein Gemisch von Hydrocyanharmalin mit vieler Salpetersäure bis zum Sieden, so löst sich der grössere Theil von der Base

auf, und unter Entwickelung von salpetriger Säure färbt sich die Flüssigkeit schön purpurroth. Wird sie siedend heiss filtrirt, so setzt sich beim Erkalten ein schön rother, pulverförmiger, unkrystallisirter Körper daraus ab, von dem sich beim Verdünnen mit Wasser oder durch unvollständiges Sättigen mit Ammoniak noch mehr daraus abscheidet. Ein Ueberschuss von Ammoniak dagegen schlägt daraus einen schön grünen Körper nieder. Der rothe Körper hat wenig Bestand. Von Alkohol wird er zwar sehr leicht mit Purpurfarbe aufgelöst, aber die Lösung färbt sich bald nachher schmutzig gelb. Aether färbt sich nicht damit roth, aber er löst doch etwas davon auf. Wird die salpetrigsaure Flüssigkeit, woraus Wasser nichts mehr niederschlägt, verdunstet, so bekommt man einen harzartigen Körper. Wendet man Alkohol bei der Behandlung des Hydrocyanharmalins mit Salpetersäure an, so werden andere Producte erhalten. Beim Behandeln des Hydrocyanharmalins mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wird ein harzähnliches Product erhalten. Hieraus geht hervor, dass die Metamorphosen des Hydrocyanharmalins wahrscheinlich in wissenschaftlicher Beziehung höchst interessante Phänomene herausstellen wird.

In Berzelius' Jahresbericht XXVII, S. 359, sind einige summarische Versuche von Schlössing über das Nikotin angeführt worden. Er [1]) hat nun die Ergebnisse seiner Untersuchungen specieller mitgetheilt. Nachdem Schlössing gezeigt hatte, dass in die Formel des Nikotins weniger Wasserstoff eingehe, als aus der Analyse von Ortigosa folgt, so ist er der Ansicht, dass die Formel nicht = $C^{10}H^{7}N$, sondern dass sie zwei Mal so gross oder $C^{20}H^{14}N^{2}$ werden Nikotin.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 230.

müsse. Diese Ansicht, welche unsere Betrachtungsweise der Natur des Paarlings im Nikotin-Ammoniak ganz und gar verändert, indem das letztere dann die Formel $NH^5 + C^{20}H^{11}N$ bekommen würde, scheint Schlössing hauptsächlich bei der Analyse des schwefelsauren Salzes bekommen zu haben, welches einen doppelt so grossen Gehalt an Basis herausstellte, wie es nach der älteren Formel enthalten müsste. Inzwischen widerstreitet diese Annahme der Analyse des Nikotinammonium-Platinchlorids, welche Ortigosa und Barral ausgeführt haben, indem man dadurch gezwungen werden würde, für dieses Salz die für solche Verbindungen etwas abnorme Zusammensetzung von 1 Atom Nikotinchlorammonium mit 2 Atomen Platinchlorid anzunehmen.

Barral [1]) hat nun von Neuem diesen Gegenstand bearbeitet und er hat dadurch gezeigt, dass wenn seine früheren Analysen nach richtigeren Atomgewichten für Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet werden, die gefundene procentische Zusammensetzung des Nikotins vollkommen mit der Formel $C^{10}H^7N$ oder mit einem Multiplum davon übereinstimmt. Um nun zu einer Ansicht von der Atomen-Anzahl der Bestandtheile im Nikotin zu gelangen, so glaubte Barral das specif. Gewicht desselben in Gasform bestimmen zu müssen. und da er bei zwei Versuchen die Zahlen 5,63 und 5,607 bekam, welche Zahlen zwei Volumen nach der Formel $C^{10}H^7N$ aber vier Volumen nach der Formel $C^{20}H^{14}N^2$ repräsentiren, so hat er, auf Grund dass das Ammoniakgas vier einfache Gas-Volumen repräsentirt und das specif. Gewicht des Anilingases (mit Zugrundelegung der Formel $C^{12}H^7N$ für das Anilin) ebenfalls vier Volumen Gas ausweist, sich

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 345.

für berechtigt gehalten anzunehmen, dass auch bei dem Nikotin eine analoge Condensation stattfinde, und dass also dasselbe mit der Formel $C^{20}H^{14}N^{2}$ repräsentirt werden müsse, welche Formel wir in NH^{5} + $C^{20}H^{11}N$ umsetzen wollen.

Ausserdem hat Barral gewisse, früher nicht bemerkte Eigenschaften des Nikotins beobachtet. Das specif. Gewicht ist = 1,033 bei + 4°, = 1,027 bei + 15°, = 1,018 bei + 30°, = 1,0006 bei + 50°, = 0,9424 bei + 101°,5. Das Nikotin löst nicht Phosphor auf, aber 10,6 Procent von seinem Gewicht Schwefel bei + 100°, der jedoch beim Erkalten grösstentheils wieder auskrystallisirt. In feuchter Luft nimmt es seine 1⅘fache Gewichtsmenge Wasser auf, was jedoch in trockner Luft davon weggeht. Wasserhaltiges Nikotin erstarrt beim Abkühlen, was jedoch nicht mit dem wasserfreien stattfindet. Chlor wirkt auf Nikotin so heftig ein, dass dabei ein Feuer-Phänomen auftreten kann. Dabei werden Salzsäure und eine blutrothe Flüssigkeit gebildet, welche letztere im Sonnenlichte farblos wird und welche in einer Temperatur unter + 8° in Nadeln anschiesst. Behandelt man das Product mit Wasser, so zersetzt es sich, und man erhält einen weissen Niederschlag, welcher in Alkohol aufgelöst und bei freiwilliger Verdunstung krystallisirt erhalten werden kann.

Anilin.

Barral[1]) hat das specifische Gewicht des Gases von Anilin bestimmt, und er hat es = 3,21 gefunden, woraus folgt, dass wenn das Anilin durch die Formel $C^{12}H^{7}N$ repräsentirt wird, dieses specifische Gewicht 4 Volumen Gas entspricht.

Neue Basen gebildet auf Kosten von Anilin.

Hoffmann[2]) hat die Einwirkung des Cyans und

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 348.

2) L'Institut, 1 Dec. 1847, S. 386.

Chlorcyans auf Anilin untersucht. Er hat gefunden, dass bei der Einwirkung des Cyans darauf viele Producte gebildet werden, von denen jedoch das hauptsächlichste ein krystallirender Körper mit basischen Eigenschaften ist, welcher eine nach der Formel $C^{14}H^{7}N^{2}$ entsprechende Zusammensetzung hat, und welchen Hoffmann als eine Verbindung von Anilin und Cyan betrachtet. Etwas Genaueres ist über diesen Körper noch nicht mitgetheilt worden, aber mir will es scheinen, dass hierbei wohl nicht die Bildung einer Verbindung angenommen werden kann, sondern dass ein selbständiger oder auf andere Weise gepaarter Körper dabei entstanden ist. — Cumidin und mehrere andere Basen sollen analoge Verbindungen bilden.

Melanilin. Bei der Behandlung des Anilins mit Chlorcyan entsteht eine harzähnliche Masse, welche von der Chlorverbindung einer Base ausgemacht wird, deren Zusammensetzung = $C^{26}H^{13}N^{3}$ ist. Dieser Körper, welchen Hoffmann provisorisch *Melaniline* nennt, besteht aus 1 Atom Anilin, gepaart mit 1 Atom von $C^{14}H^{6}N^{2}$. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Melanilin unter Entwickelung einer Säure. Nitronilanin (Nitranilin), Cumidin u. s. w. bilden analoge Producte.

Wird Cyanilin in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so geht ein ganz eigenthümlich riechender Körper weg und darauf findet sich Ammoniak in der Lösung. Jener riechende Körper bildet sich jedoch nur in geringer Menge. Hoffmann stellt sich vor, dass er das Radical des Anilins sei, gepaart mit Cyan. Aber er ist noch nicht genauer untersucht worden.

Vielleicht dürfte ich Gelegenheit haben, in dem nächsten Jahresberichte auf diese im hohen Grade interessante Untersuchung von Hoffmann wieder

zurückzukommen, indem darüber bis jetzt noch nicht mehr bekannt gemacht worden ist, als was ich hier mitgetheilt habe.

In einer Abhandlung über die Pflanzenbasen hat Laurent[1]) eine Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff mitgetheilt, welche Gerhardt mit dem Leukolinammonium-Platinchlorid gemacht hat. Diese Bestimmung hat 32,3 Procent Kohlenstoff und 2,55 Procent Wasserstoff gegeben. Ungeachtet dieselbe auf das Genaueste mit der übereinstimmt, welche Hoffmann gemacht hat, und welche 2,58 Proc. Wasserstoff gegeben hat, und wiewohl auch dieses Salz, angenommen, dass die Zusammensetzung des Leukolins mit der Formel $C^{18}H^{8}N$ ausgedrückt wird, einen Wasserstoffgehalt von 2,66 Proc. voraussetzt, so hat doch Laurent der jetzt von Gerhardt für diese Base vorgeschlagenen Formel = $C^{18}H^{7}N$ den Vorzug gegeben. Diese Formel setzt in dem Platindoppelsalz einen Gehalt von 2,38 Proc. Wasserstoff voraus und also auch eine weit grössere Abweichung von der gefundenen Zahl. Der Grund davon besteht nur darin, dass man bei Analysen einen Ueberschuss an Wasserstoff zu bekommen pflegt. Als jedoch Laurent versuchte, aus seinem Leukolin das oben angeführte Platindoppelsalz darzustellen, so fand er, dass es sich unter einem Mikroscope als aus zwei Salzen bestehend zeigte, die mit einander gemengt waren. Darf man nun wohl aus der Analyse eines so beschaffenen Leukolins einen Schluss ziehen? Denn entweder ist hier das Leukolin nicht rein gewesen, oder das Platindoppelsalz eignet sich nicht, um bei der Bestimmung der atomistischen Zusammensetzung zu Grunde gelegt zu werden. Leukolin.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 367.

Base in der Schiessbaumwolle.

Porret [1]) hat angegeben, dass die Schiessbaumwolle eine eigenthümliche organische Base enthalten soll, welche er *Lignia* nennt. Er hat sie zwar noch nicht isolirt dargestellt, aber er gibt an, sich durch folgende Verhältnisse über die Existenz derselben Gewissheit verschafft zu haben: Wird Schiessbaumwolle bei ungefähr + 67° in Salpetersäure oder Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt, so schlägt sie sich mit allen ihren früheren Eigenschaften wieder daraus nieder. Ist die Temperatur bei der Lösung höher, so entwickeln sich dabei rothe Dämpfe von Untersalpetersäure. Sättigt man dann die Lösung in Salpetersäure mit einer concentrirten Lösung zuerst von neutralem und darauf von zweifach-kohlensaurem Kali, so scheidet sich, ausser auskrystallisirtem salpetersaurem Kali, ein grauweisses Pulver ab, welches Porret als das kohlensaure Salz der Base betrachtet. Verdunstet man dann die Lösung bis zur Trockne, so zieht Aether oder Alkohol etwas von der gefällten Base aus, während jedoch der grössere Theil davon ungelöst in dem salpetersaurem Kali zurückbleibt. Wird Untersalpetersäure zu der Lösung der Base in Wasser gesetzt, so schlägt sich untersalpetersaures Ligninoxyd nieder, was Porret als identisch mit der Schiessbaumwolle betrachtet. — So lange über diese vermuthete Base nichts Genaueres erforscht worden ist, halte ich es für am besten, sie noch als sehr problematisch zu betrachten.

Lophin.

Laurent [2]) hat die Analyse des von ihm entdeckten Lophins wiederholt und dabei den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, und er ist durch zwei Analysen zu folgenden Resultaten gekommen:

1) Philos. Magaz. XXX, 409.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 369.

	Gefunden		Berechnet
C^{46}	86,18	85,91	86,25
H^{16}	5,10	5,14	5,00
N^{2}	8,72	8,95	8,75.

Nach diesen Resultaten schlägt er nun für diese Base die Formel = $C^{46}H^{16}N^{2}$ vor, anstatt der früheren = $C^{46}H^{17}N^{2}$, welche 1 Doppelatom Wasserstoff mehr einschliesst und welche einen Gehalt von 5,281 Proc. Wasserstoff voraussetzt.

Pikryl, Kripin.

Bei dieser Gelegenheit hat Laurent auch die Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Pikryl wiederholt, eine Base, welche er vor einigen Jahren künstlich darstellte, und welche von Berzelius [1]) dann Kiprin genannt wurde. Nach den erhaltenen Resultaten verändert er seine frühere Formel = $C^{42}H^{14}NO^{4}$ jetzt in $C^{42}H^{15}NO^{4}$ um.

Phosphorhaltiges Alkali.

P. Thénard [2]) hat in der Kürze die Entdeckung eines Alkali's mitgetheilt, welches Phosphor enthält, ausser einigen anderen Verbindungen. Leitet man Chlormethyl über Phosphorcalcium in höherer Temperatur, so erhält man nach ihm 5 verschiedene, Phosphor-haltige, flüchtige Verbindungen, von denen zwei fest und drei flüssig sind. Von diesen drei flüssigen ist eine ein Alkali und eine andere eine selbst entzündliche Verbindung, deren Geruch etwas dem von Kakodyl ähnlich ist, und welche unter Mitwirkung von Säuren in die beiden anderen metamorphosirt wird. Das neue Alkali soll nach der Formel $C^{6}H^{9}P$ zusammengesetzt sein, das selbstentzündliche Product = $C^{4}H^{6}P$, und der Körper, worin das selbstentzündliche Product verwandelt wird, = $C^{2}H^{5}P^{2}$ sein.

---

1) Berzelius' Jahresbericht, 1846, S. 631.

2) Comptes rend. XXV, 892.

Die selbst entzündliche Verbindung bildet eine farblose durchsichtige Flüssigkeit, ist unlöslich in Wasser und riecht im hohen Grade stechend. Sie kocht bei + 250°, entzündet sich leicht in der Luft, und verwandelt sich, wenn sie sich nur langsam mit Sauerstoff vereinigen kann, in einen schön krystallisirenden und sehr sauren Körper. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt sie sich zuerst in eine feste, krystallinische und sehr beständige Verbindung, welche jedoch, wenn mehr Chlorwasserstoff hinzukommt, in eine andere flüssige und wenig beständige Verbindung übergeht. Lässt man die Chlorwasserstoffsäure noch länger einwirken, so verwandelt sich dieser Körper in die Chlorwsssserstoff-Verbindung des Alkali's = C^6H^9P und in die Verbindung = $C^2H^3P^2$.

Behandelt man die so eben angeführte, beständigere Chlorwasserstoff-Verbindung bei 0° mit Wasser, so löst sie sich ohne Veränderung darin auf; aber wenn man dann die Temperatur etwas erhöht, so zersetzt sie sich mit dem Wasser, wobei eine neue Säure gebildet wird, dadurch, dass sich das Alkali oxydirt, während auch ein neu gebildetes Gas weggeht. Dieses Gas ist dadurch merkwürdig, dass es sich allmälig mit seinem gleichen Volum Sauerstoff verbinden kann und dabei eine sehr saure Flüssigkeit hervorbringt, als auch dadurch, dass es sein 1 bis 2 fache Volum Chlorwasserstoffgas aufnehmen kann und damit einen schön krystallisirten Körper hervorbringt, welcher, wenn man ihn mit Wasser behandelt, wieder das angeführte neue Gas entwickelt.

Durch Erhitzen von cuminsaurem Ammoniumoxyd hat Fjeld[1]) sowohl Cuminamid als auch Cuminoni-

1) Philosoph. Magaz. XXXI, 459.

tril hervorgebracht. Wird eine ammoniakalische Lösung von cuminsaurem Ammoniumoxyd verdunstet, so zersetzt sich ein Theil des Salzes, indem Ammoniak weggeht und Cuminsäure abgeschieden und an den Seiten und im Halse der Retorte, worin man die Operation vornimmt, condensirt wird. Ausserdem findet auch noch eine andere Zersetzung statt, bei welcher Wasser abgeschieden und eine eigenthümliche, weisse, krystallinische Substanz gebildet wird, die sich schwierig in Wasser auflöst, dem ein farbloses und wohlriechendes Oel folgt.

Cuminamid. Da Fjeld auf Schwierigkeiten stiess, nach der angeführten Weise ein reines Product darzustellen, so versuchte er, das trockne cuminsaure Ammoniumoxyd unter einem starken Druck zu erhitzen, in einem Glasrohre, welches an beiden Enden zugeblasen und in einem Oelbade bis zum Sieden des Oels erhitzt wurde. Beim Erkalten wurde dann die geschmolzene Masse hart und krystallinisch. Sie war nun unlöslich in kaltem Wasser und Ammoniak, aber sie löste sich leicht in siedendem und setzte sich dann beim Erkalten in Gestallt einer krystallinischen Masse daraus wieder ab. Sie wurde dadurch von Cuminsäure gereinigt, dass er sie in heissen Wasser auflöste, die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte und dann erkalten liess, wobei sie sich in weissen tafelförmigen Krystallen wieder absetzte, die im Ansehen dem Benzamid ähnlich sind. Nach dem Trocknen bei + 100° wurden diese Krystalle zusammengesetzt gefunden aus: Cuminamid.

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	73,66	73,67	73,68
H^{15}	8,17	8,10	7,99
N	8,50	—	8,52
O^{2}	—	—	9,81,

entsprechend der Formel $C^{20}H^{11}O^{2} + NH^{2}$, welche die des Cuminamids ist.

Das Cuminamid krystallisirt gleichwie das Benzamid in zwei Formen. Aus einer concentrirten Lösung wird es in Gestalt von glänzenden krystallinischen Tafeln erhalten; aber aus einer verdünnten Lösung schiesst es in langen undurchsichtigen Nadeln an. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Von anderen Amidverbindungen weicht es darin ab, dass es sich nicht durch eine starke Lösung von Kali oder durch Mineralsäuren verändert. Aus einer Lösung in Kali schiesst es in breiten Tafeln an, und selbst ist ein anhaltendes Kochen mit Alkalien oder Säuren kaum im Stande dasselbe zu verändern.

Cumonitril. *Cumonitril.* Erhitzt man cuminsaures Ammoniumoxyd bis zum Schmelzen und kocht man die geschmolzene Masse, so gehen Wasser und ein gelbes hellgelbes Oel über. Dieses Oel wird mit ein wenig Ammoniak gewaschen, um darin aufgelöste Cuminsäure auszuziehen, dann mit Salzsäure, darauf mit Wasser und zuletzt mit Chlorcalcium behandelt. Durch eine vorsichtige Destillation wird es endlich rein erhalten, und dann ist es zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	82,82	82,84	82,76
H^{11}	7,59	7,96	7,58
N	9,34	—	9,66.

Die Formel dafür ist also $= C^{20}H^{11}N$, und die Bildung desselben beruht darauf, dass sich aller Sauerstoff in dem cuminsaurem Ammoniumoxyd mit Wasserstoff vereinigt hat und in Gestalt von Wasser weggegangen ist.

Das Cumonitril ist eine farblose Flüssigkeit, hat einen angenehmen aber starken Geruch und einen

brennenden Geschmack, löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether. Das specifische Gewicht ist = 0,765 bei + 14°. Bei 788^{mm} Barometerhöhesiedet es bei + 239°. In der Kälte wird es selbst von der stärksten Salpetersäure wenig angegriffen, aber durch Kochen damit bildet sich etwas Cuminsäure. Beim Erwärmen mit Kalium färbt es sich dunkler; dabei scheint ein anderer ölartiger Körper gebildet zu werden, und wenn man dann die Masse mit Wasser auszieht und die Lösung untersucht, so erkennt man einen Gehalt an Cyan darin, ein Umstand, der wiederum für ein analoges Verhalten mit der S. 271 von Kolbe und Frankland ausgesprochenen Ansicht über die Zusammensetzung des Valeronitrils aus Cyanvalyl zu reden scheint, auf eine solche Weise nämlich, dass das Cumonitril eine Cyanverbindung ist von einem bis jetzt noch nicht isolirten Kohlenwasserstoff, zusammengesetzt nach der Formel $C^{18}H^{11}$, und welchen wir bereits schon nach den Untersuchungen von Gerhardt in Verbindung mit Dithionsäure kennen, nämlich in dessen Cuminschwefelsäure, deren Formel = $C^{18}H^{11}\ddot{\ddot{S}}$ ist. Durch kaustisches Kali wird das Cumonitril in Cuminamid verwandelt, dadurch, das es sich mit den Bestandtheilen von 2 Atomen Wasser vereinigt.

Nitrobenzamid. Fjeld gibt an, dass er durch ein, Nitrobenzamid.
eine Zeitlang fortgesetztes Schmelzen von benzoësalpetersaurem Ammoniumoxyd (was aber sehr vorsichtig geschehen muss, weil das Salz sonst leicht in höherer Temperatur explodirt) einen in kaltem Wasser und in Ammoniak unlöslichen Körper erhalten habe, welcher nach dem Auflösen in warmem Wasser beim Erkalten in schönen gelben Nadeln anschoss, und welcher bei der Analyse auf den Gehalt an Kohlen-

stoff und Wasserstoff sich zusammengesetzt zeigte aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	50,36	50,43	50,60
H^{6}	4,00	3,78	3,62
N^{2}	—	—	16,87
O^{6}	—	—	28,91.

Er ist also Nitrobenzamid = $C^{14}H^{4}NO^{6} + NH^{2}$, oder der Körper, welcher erhalten wird, wenn aus dem benzoësaurem Ammoniumoxyd 2 Atome Wasser austreten.

Chlorbenzamid. Bei dieser Gelegenheit theilt Fjeld ferner mit, dass sich durch Erhitzen von chlorbenzoësaurem Ammoniumoxyd bis zum Schmelzen ein Körper bildet, der unlöslich in Wasser und in Ammoniak ist, sich aber in warmem Wasser auflöst und daraus beim Erkalten in langen Nadeln anschiesst, und welcher wahrscheinlich Chlorbenzamid ist. Als er sich dann mehr von der erforderlichen Chlorbenzoësäure bereiten wollte und zu diesem Endzweck Benzoësäure mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali behandelte, so bekam er eine Säure, welche bei der Analyse den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in einem solchen Verhältnisse herausstellte, dass sie der Formel $C^{14}H^{4}ClO^{3} + \dot{H}$ entsprach, und welche bei der Behandlung mit Ammoniak kein solches Ammoniumoxydsalz bildete, welches in Uebereinstimmung mit dem ersteren beim Erhitzen schmolz, sondern beim Erhitzen sich schwärzte und Kohle absetzte. Nach diesen Verhältnissen glaubt Fjeld annehmen zu können, dass sowohl ein $C^{14}H^{2}Cl^{3}O^{3} + \dot{H}$ als auch ein $C^{14}H^{3}Cl^{2}O^{3} + \dot{H}$ und ein $C^{14}H^{4}ClO^{3} + \dot{H}$ existirt. Diese Formeln bekommen natürlicherweise

nach anderen theoretischen Ansichten auch ein anderes Ansehen.

Delbos [1]) hat oxalsaures Naphtalidin (Naphtalidam) der trocknen Destillation unterworfen. Das Salz schmolz und verlor sein Krystallwasser, wobei es aber gleichzeitig anfing zersetzt zu werden unter Bildung und Entwickelung von Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Wird die Hitze vergrössert, so destillirt ein Gemenge von Naphtalidin und einem neu gebildeten Körper über, welchen Delbos *Naphtalidam-Carbamid* nennt. Wird das Destillat mit Alkohol gekocht, so zieht dieser Naphtalidin aus, mit Zurücklassung des neuen Körpers. Am besten wird er durch Destillation von zweifach-oxalsaurem Naphtalidin erhalten. Naphtalidin-Carbamid.

Der neu gebildete Körper ist leicht, weiss und etwas seideartig, und er färbt sich im Lichte bald roth. Er kann unter + 300° destillirt werden, aber er wird dabei etwas zersetzt, so dass ein kohliger Rückstand hinterblieb. Er ist unlöslich in Wasser und höchst schwer löslich in siedendem Alkohol, woraus er sich beim Erkalten in Gestalt von kleinen mikroscopischen Nadeln wieder absetzt. Eine Lösung von Kali in Alkohol löst ihn unverändert auf, und Wasser scheidet ihn aus dieser Lösung wieder ab. Verdünnte Säuren üben keine Wirkung darauf aus. Nach den ausgeführten Analysen, welche den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff am höchsten und am niedrigsten gaben, nämlich

	Gefunden		Berechnet
C^{21}	80,81	79,42	80,76
H^{8}	5,08	4,89	5,13
N	—	—	8,98
O	—	—	5,13,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 68.

berechnet Delbos die Formel $C^{21}H^{8}NO$, und er erklärt die Bildung desselben dadurch, dass aus 2 Atomen krystallisirtem Naphtalidin = $C^{44}H^{20}N^{2}O^{8}$ gebildet werden:

2	Atome	Naphtalidin	= $C^{20}H^{9}N$
1	—	Naphtalidin-Carbamid	= $C^{21}H^{8}NO$
3	—	Wasser	= $H^{3}O^{3}$
2	—	Kohlenoxyd	= $C^{2}O^{2}$
1	—	Kohlensäure	= $C\ O^{2}$
			$C^{44}H^{20}N^{2}O^{8}$.

Der Name Naphtalidin-Carbamid entspricht der Zusammensetzung, wenn man sich diese = $NH^{2}\dot{C}$ + $C^{20}H^{6}$ vorstellt; aber da durch Kochen dieses Körpers mit Kali weder die Bildung von kohlensaurem Kali noch eine Regeneration von Naphtalidin bemerkt wurde, und da ausserdem der gefundene Gehalt an Wasserstoff niemals die Quantität des berechneten erreichte, so scheint mir diese Annahme nicht die wahre rationelle zu sein, sondern es muss dieser Körper, unter dem nach Berzelius' Nomenklatur in *Naphtalidin-Carbamid* veränderten Namen, in der Wissenschaft als ein noch nicht gelöstes Problem angesehen werden.

Schwefelnaphtalidin-Carbamid. Setzt man Kohlensulfid zu einer verdünnten Lösung von Naphtalidin in absolutem Alkohol, so setzt sich aus der Lösung nach einiger Zeit eine Verbindung in glänzenden, farblosen, prismatischen Nadeln ab, welche durch Waschen mit Alkohol rein werden. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und in verdünnten Säuren, geht bei der Destillation in Naphtalidin über, mit Zurücklassung von Kohle, und durch Kochen mit einer Lösung von Kali in Alkohol in das bereits vorhin erwähnte Naphtalidin-Carbamid.

Bei der Analyse hat ihn Delbos zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{21}	78,33	79,38	76,83
H^{8}	4,54	4,63	4,87
N	—	—	8,54
S	9,69	—	9,76.

Ungeachtet die gefundenen Resultate ziemlich von den berechneten abweichen, so glaubt Delbos doch, dass die Formel für diesen Körper = $C^{21}H^{8}NS$ sei, und er nennt ihn daher Schwefelnaphtalidin-Carbamid. Die Bildung desselben stellt er sich auf die Weise vor, dass 1 Atom Naphtalidin bei der Einwirkung von 1 Atom Kohlensulfid unter Entwickelung von 1 Atom Wasserstoffsulfid 1 Atom von dem neuen Körper gebildet hat.

Mikroscopische Reactionen auf Pflanzenbasen.

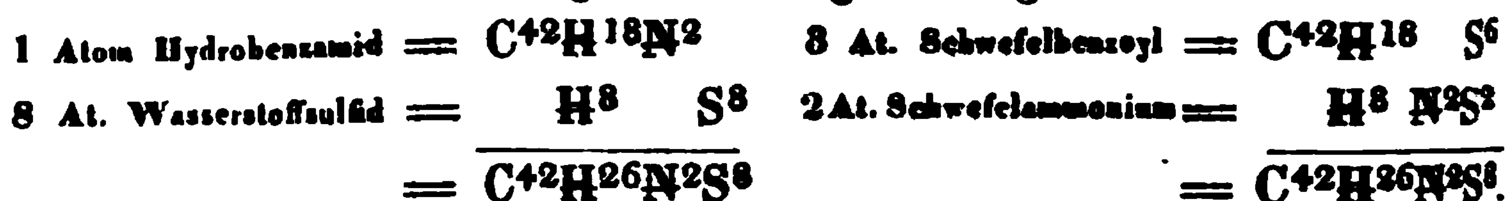
Anderson[1]) hat das Verhalten und das Ansehen der Niederschläge mit Figuren versinnlicht, welche beim Vermischen von Ammoniak und von Schwefelcyankalium mit den Lösungen von einigen Pflanzenbasen (Strychnin, Brucin, Morphin, Cinchonin, Chinin, Bebeerin und Atropin) erhalten werden, wie sie sich unter einem Mikroscope bei einer 250fachen Vergrösserung darstellen. Dabei hat es sich gezeigt, dass man sich des Mikroscops mit Nutzen bedienen kann, um die Existenz dieser Basen unterscheiden und beurtheilen zu können.

Einwirkung des Wasserstoffsulfids auf Hydramide.

Cahours[2]) hat, veranlasst durch Wöhler's und Liebig's Entdeckung des Thialdins, Wasserstoffsulfid in eine Lösung von Hydrobenzamid in Alkohol eingeleitet. Dabei setzte sich kein Schwefel ab, aber

1) Monthly Journ. of medical Science. Jan. 1848.
2) Compt. rend. XXV, 457.

dafür nach einiger Zeit ein Pulver, welches nach dem Waschen mit Alkohol mehlig und weiss war, und welches in Rücksicht auf seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung mit Laurent's Schwefelhydrobenzoyl übereinstimmte. In der Flüssigkeit blieb Schwefelammonium zurück. Die Bildung erklärt sich aus folgender Vergleichung:



1 Atom Hydrobenzamid	$= C^{42}H^{18}N^{2}$	3 At. Schwefelbenzoyl	$= C^{42}H^{18}S^{6}$
8 At. Wasserstoffsulfid	$= H^{8}S^{8}$	2 At. Schwefelammonium	$= H^{8}N^{2}S^{2}$
	$= C^{42}H^{26}N^{2}S^{8}$		$= C^{42}H^{26}N^{2}S^{8}$.

Thiocinnol und Thionisiol. Cinhydramid und Anishydramid bilden analoge Körper, von denen der eine, welcher aus Cinhydramid gebildet und von Cahours *Thiocinnol* genannt wird, nach der Formel $C^{18}H^{8}S^{2}$ zusammengesetzt ist, und der andere aus Anishydramid hervorgebrachte, welcher *Thionisiol* genannt wird, der Formel $C^{16}H^{8}S^{2}O^{2}$ entspricht.

Thiofurfol. Als Fownes Furfuramid (Furfurin Berz.) mit Wasserstoffsulfid behandelte, so bildete sich ein gelbes Pulver, dessen Zusammensetzung $= C^{10}H^{4}S^{2}O^{2}$ und welches *Thiofurfol* genannt worden ist. Spirimid veranlasst bei einer ähnlichen Behandlung die Bildung eines Körpers $= C^{14}H^{6}S^{2}O^{2}$.

Cahours hat ferner gefunden, dass Thiocinnol und Thionisiol auch gebildet werden, wenn man eine Lösung von Zimmetöl oder Anisöl in Alkohol mit Schwefelammonium behandelt. Wird Cuminöl auf ähnliche Weise behandelt, so erhält man ein harzähnliches Product, dessen Zusammensetzung sich der Formel $C^{20}H^{12}S^{2}$ nähert.

Cahours hat nur die Bildung und Existenz aller dieser Körper angedeutet, so dass ich in dem nächsten Jahresberichte Gelegenheit haben dürfte, darauf wieder zurückzukommen.

Indifferente Körper.

Stärke im polarisirten Lichte.

Als Kindt[1]) eine mit Salpeter-Schwefelsäure behandelte Stärke unter einem Mikroscope betrachtete, so fand er, dass die bekannten concentrischen Ringe nicht mehr daran wahrgenommen werden konnten, und als er dann versuchte, sie unter polarisirtem Lichte zum Vorschein zu bringen, so fand auch hier dasselbe statt. Als er darauf gewöhnliche Kartoffelstärke zur Vergleichung unter polarisirtem Lichte betrachtete, so entdeckte er zu seiner Ueberraschung an jedem Korn ein schwarzes Kreuz, wenn die Kalkspathprisma oder Turmalinplatten in eine solche Richtung gedreht wurden, dass das Licht verschwand. Dieses Kreuz (ohne Ringe, welche Zucker und viele andere Krystalle zeigen) hat den Intersectionspunkt der beiden Linien in dem Punkte, um welchen herum sich die concentrischen Cirkel befinden. Es erscheint als ein regelmässiges Kreuz, wenn die Stärkekörner eine solche Lage haben, dass dieser Punkt die Mitte bildet, sonst erscheint es verschoben. Solche Stärkearten, die nur aus runden Körnern bestehen, zeigen das Kreuz fast an jedem Korn.

Verhalten der Stärkearten gegen kaustisches Alkali.

Mayet[2]) hat das Verhalten verschiedener Stärkearten gegen kaustisches Kali untersucht, und er hat dabei einige Verschiedenheiten beobachtet. Er wandte dabei stets 5 Theile von einer Kalilösung an, welche $\frac{1}{7}$ ihres Gewichts kaustisches Kali enthielt, 5 Theile von den verschiedenen Stärkearten, welche untersucht werden sollten, und 60 Theile Wasser. Er bekam dabei folgende Resultate:

Kartoffelstärke gibt eine starke Gallert, welche opalisirend durchsichtig ist und nach einer halben Minute steif wird.

---

1) Poggend. Ann. LXX, 167.

2) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 81.

Waizenstärke (Amidon de Ble) wird nach ½ Stunde nicht steif. Ausserdem wird das Gemisch milchig, vollkommen undurchsichtig und setzt keine Stärke ab.

Arrow-Root gibt ein völlig flüssiges Gemisch, woraus sich das Arrow-Root selbst nach wiederholtem Durchschütteln wieder absetzt. Die darüber stehende Flüssigkeit ist dann vollkommen klar.

Zaunrübenstärke (Fecule de Bryone) gibt bald eine undurchsichtige Gelee, die aber sehr dünn und etwas gelb ist.

Bohnenmehl (Farine de Haricots) gibt eine etwas dicke, gelbgrüne und durchsichtige Gelee.

Manjocstärke bildet eine etwas dickere Gelee, wie Bohnenmehl; die Lösung wird ganz undurchsichtig, und man bemerkt darin eine Menge von ungelösten und aufgeschwollenen Klumpen.

Durch diese Verhältnisse können die Stärkearten im reinen und ungemengten Zustande mit ziemlicher Sicherheit von einander unterschieden werden. Mayet hat ausserdem einige Versuche mit Gemengen von gewissen der angeführten Stärkearten angestellt, aber ich führe sie hier nicht an, weil sie zu sehr in dem Bereiche der angewandten Wissenschaft liegen. Dasselbe kann auch von einer Abhandlung gesagt werden, welche Donney[1]) über die Verfälschung von Mehlsorten im Laufe dieses Jahrs bekannt gemacht hat.

Inulin. Bouchardat[2]) gibt an, dass Inulin die Polarisationsebene des Lichts nach Links dreht, und dass diese Eigenschaft darin durch den Einfluss von verdünnten Säuren vergrössert wird. Dagegen bildet sich durch den Einfluss von Säure, sowohl in der

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 5.
2) Comptes rend. XXV, 274.

Kälte als auch in der Wärme, eine eigenthümliche Zuckerart, welche gleichwie Rohrzucker die Polarisationsebene nach Rechts dreht, die aber ein drei Mal so grosses Rotationsvermögen hat. Der Inulinzucker krystallisirt nicht und er verliert nicht sein Rotationsvermögen, wenn man ihn verdunstet und wieder auflöst, aber durch Erwärmen der Lösung wird es geschwächt. Durch nicht ausgewaschene Hefe kann Inulin in Gährung gebracht werden, aber nicht, wenn man sie ausgewaschen anwendet. Wiewohl destillirtes Wasser in der Kälte kaum 2 Procent Inulin aus Georginen-Wurzeln auflöst, so enthält der aus diesen ausgepresste Saft doch 12 Proc. davon aufgelöst, was sich einem Theil nach absetzt, wenn man den Saft stehen lässt. Diese Umsetzung des löslichen Inulins in unlösliches geht auch bei Abschluss der Luft vor sich.

Unterscheidung des Rohrzuckersyrups von Stärkezuckersyrup.

Reich[1]) hat eine Methode angegeben, um auf chemischem Wege die Verfälschung von Rohrzucker und Rohrzuckersyrup mit Stärkezucker (Traubenzucker) und Stärkesyrup zu entdecken. Er wendet dazu saures chromsaures Kali an. Setzt man zu einem concentrirten Rohrzuckersyrup im Sieden eine concentrirte Lösung von saurem chromsaurem Kali, so tritt nach dem Aufkochen des Gemisches und nach dem Entfernen vom Feuer eine sehr heftige Einwirkung zwischen den in der Lösung vorhandenen Stoffen ein, nach deren Beendigung man einen schön chromgrünen und klaren Syrup hat. Das Chromoxyd befindet sich dann darin in einer eigenthümlichen, neu gebildeten organischen Säure aufgelöst. Alle anderen Zuckerarten verhalten sich gegen das saure chrom-

1) Archiv der Pharm. L, 293.

saure Kali indifferent. Behandelt man Stärke- oder Dextrinsyrup auf die angeführte Weise, so findet keine Veränderung statt, und wenn der Rohrzucker zu $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{6}$ mit Stärkesyrup gemengt ist, so verhindert dieser letztere die heftige Einwirkung des sauren chromsauren Kali's auf den ersteren. Das Gemisch schäumt zwar während des Siedens, aber dieses lässt nach, sobald man das Gefäss vom Feuer entfernt, und die Flüssigkeit färbt sich dadurch nicht grün. Findet aber doch in Folge einer nur geringen Einmengung von Stärkezuckersyrup eine Veränderung statt, so wird diese niemals schön.

Wiewohl demnach das saure chromsaure Kali ein gutes Reagens auf die Reinheit des Rohrzuckersyrups ist, so kann es doch nicht als Prüfungsmittel auf Traubenzucker angewandt werden. Zur Entdeckung einer Verfälschung des Rohrzuckers mit Traubenzucker hat Reich in salpetersaurem Kobaltoxyd ein vortreffliches Reagens erkannt. Wird ein dicker Syrup von Rohrzucker mit ein wenig Kalihydrat erhitzt und in dieses Gemisch ein wenig von der Lösung des Kobaltoxydsalzes getropft, so entsteht selbst in einer verdünnten Lösung ein schöner, blau-violetter Niederschlag. Eine concentrirte Lösung von Stärkezucker gibt dagegen, wenn man sie mit kaustischem Kali behandelt und dann mit Wasser verdünnt, keinen Niederschlag mit salpetersaurem Kobaltoxyd. Ist die Lösung des letzteren etwas concentrirt, so scheidet sich jedoch ein Niederschlag ab, der aber eine schmutzig braune Farbe hat. Eine geringe Einmengung von Stärkezucker in Rohrzucker verhindert die Bildung des blau-violetten Niederschlags mit salpetersaurem Kobaltoxyd.

Herzog[1]) hat diese Angaben geprüft und bestätigt. Er gibt den Rath, dass man daneben immer eine vergleichende Prüfung mit einem reinen und ungemengtem Syrup anstellt. Die Lösung des sauren chromsauren Kali's muss so concentrirt sein, dass sich selbst ein wenig Salz ungelöst darin befindet. Runkelrübenzuckersyrup erfährt durch das saure chromsaure Kali dieselbe heftige Einwirkung, wie der Rohrzuckersyrup, aber die Lösung wird nicht grün, sondern sie verhält sich so, wie wenn Stärkezuckersyrup vorhanden wäre. Mannazucker und Runkelrübenzucker bewirken mit der Kobaltlösung denselben blau-violetten Niederschlag, wie Rohrzucker, aber der Mannazucker gibt zusammen mit Kali einen Niederschlag von metallischem Kupfer, wenn das Gemisch mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt wird. Der Mannazucker kann übrigens, wie bekannt, nicht in Gährung gebracht werden. Stärkezucker, Harnzucker und Milchzucker verhindern eine vollständige Fällung der Kobaltlösung, wenn man Kali hinzusetzt.

Traubenzucker. Glycose.

Die Zuckerart, welche Traubenzucker genannt worden ist, und welcher Dumas den Namen *Glycose* gegeben hat, wird bekanntlich als identisch angesehen, ob sie von Früchten, Honig und diabetischem Harn herstammt, oder ob sie durch angemessene Behandlung der Stärke und des Lignins bereitet worden ist. Dubrunfaut[2]) hat sie in einigen besonders optischen Beziehungen untersucht. Die mit Malz bereitete Glycose unterscheidet sich jedoch in einigen Verhältnissen von der Glycose, welche aus Trauben erhalten wird, z. B. durch ihre geringere Löslichkeit

1) Archiv der Pharm. L, 299.

2) Comptes rend. XXV, 307. Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 178.

in Alkohol, durch ihre geringere Veränderlichkeit mit Alkalien und dadurch, dass sie bei der circulären Polarisation des Lichts die Polarisationsebene 3 Mal stärker nach Rechts dreht. Frisch bereitetes Dextrin kann selbst ein noch grösseres Rotations-Vermögen zeigen. Wird Malz-Glycose hinreichend lange Zeit mit Schwefelsäure gekocht, so erhält man eine Glycose welche in allen Beziehungen mit der Trauben-Glycose übereinstimmt.

Bereitung des Mannazuckers. Gestützt auf L. Bonaparte's [1]) Beobachtung, nach welcher der Mannazucker schönere Krystalle bildet, wenn er aus einer Lösung in Wasser anschiesst, als wenn dieses aus einer Lösung in Alkohol geschieht, hat Ruspini folgende leichte und billige Reinigungsmethode angegeben: Gewöhnliche Manna in sortis wird in der Wärme in ihrer halben Gewichtsmenge Wassers aufgelöst, die Lösung mit Eiweiss versetzt und aufgekocht. Dadurch scheiden sich fremde Einmengungen ab, die abfiltrirt werden, worauf der Mannazucker aus der Lösung beim Erkalten anschiesst. Der auskrystallisirte Mannazucker wird zur Entfernung der Mutterlauge stark ausgepresst, wobei er fast weiss erhalten wird, dann in Alkohol gelöst, die Lösung im Sieden mit Thierkohle behandelt, filtrirt und erkalten gelassen, wobei der Zucker in schneeweissen, perlmutterglänzenden Krystallen daraus anschiesst, welche durch Pressen von Alkohol befreit werden.

Lakritzzucker. Glycyrrhizin. Lade [2]) hat einige Untersuchungen mit dem süssen Bestandtheil der Süssholzwurzel, dem Glycyrrhizin, angestellt. Dieser Körper wurde auf die Weise

1) Revue scientifique. XXXI, 193.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LIX, 224.

bereitet, dass er die Wurzel auszog, die Lösung verdunstete, einen dabei abgeschiedenen grünen, Stickstoff-haltigen Körper abfiltrirte, und dann mit einer Säure völlig ausfällte. Der gebildete Niederschlag backte bald nach seiner Bildung zu einer schwarzbraunen pechartigen Masse zusammen, welche durch kaltes Kneten mit saurem und darauf mit reinem Wasser frei von fremden Stoffen erhalten wurde. Durch Auflösen in Alkohol wurde sie noch ein Mal gereinigt. Auf diese Weise dargestellt, ist dieser Körper eine glänzende, durchscheinende und braune Masse, welche sich in kaltem, besonders in einem etwas saurem Wasser schwer auflöst. Eine in der Wärme gesättigte Lösung desselben erstarrt beim Erkalten zu einer Gelee. Er schmeckt sehr süss, aber zugleich etwas bitter und widrig. Von Alkohol, besonders von wasserfreiem wird er leicht aufgelöst. In Aether ist er unauflöslich. Eine Lösung des Glycyrrhizins wird durch die meisten Salzlösungen gefällt. Es löst sich mit brauner Farbe in Schwefelsäurehydrat auf und wird daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen. Durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure kann es nicht in Traubenzucker umgesetzt werden, so wie es auch nicht durch Hefe in Gährung gebracht werden kann. In der Süssholzwurzel findet sich das Glycyrrhizin an Kalk und an Ammoniak gebunden. Bei der Analyse des bei + 100° getrockneten Glycyrrhizins fand Lade dasselbe nach der folgenden Uebersicht zusammengesetzt, worin das gefundene Minimum und Maximum des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff angegeben ist:

	Gefunden		Berechnet
C^{36}	61,26	60,61	61,3
H^{24}	7,39	7,09	6,8
O^{14}	—	—	31,8,

wonach er die Formel $C^{36}H^{24}O^{14}$ berechnet, welche jedoch, so weit nach den Verbindungen des Glycyrrhizins mit Bleioxyd geschlossen werden kann, in $C^{36}H^{22}O^{12} + 2\dot{H}$ umgesetzt werden muss. Das analysirte Glycyrrhizin war nicht völlig frei von Stickstoff, aber der Gehalt davon ging nicht höher als von 0,03 bis 0,06 hinauf.

Durch Fällung einer Lösung von Glycyrrhizin in wasserhaltigem Spiritus mit Bleizucker wurde ein Niederschlag erhalten, der a) nach dem Auswaschen mit Spiritus reicher an Bleioxyd war, als b) nach dem Auswaschen mit Wasser, wie folgende Resultate ausweisen:

	Gefunden a	Berechnet a	Gefunden b	Berechnet b
Bleioxyd	39,80	40,04	24,64	24,54
Kohlenstoff	37,46	38,77	45,98	47,52
Wasserstoff	4,37	3,95	5,49	5,05
Sauerstoff	—	17,24	—	22,88.

Für den Niederschlag berechnet er die Formel $C^{36}H^{22}O^{15} + 2\dot{P}b$ und für den Niederschlag b die Formel $C^{36}H^{22}O^{12} + \dot{P}b + \dot{H}$.

Ich glaube hier wieder an die von Vogel[1]) ausgeführte Analyse des Lakritzzuckers erinnern zu müssen, nach welcher dieser Chemiker die Zusammensetzung desselben mit der Formel $C^{16}H^{12}O^{6}$ aufstellte, welche jedoch von Berzelius, gestützt auf die Eigenschaft des Lakritzzuckers, eine Lösung von Chlorbarium zu fällen, in $C^{16}H^{11}O^{5} + \dot{H}$ umgeändert wurde. Vogel bekam durch Zersetzung des Glycyrrhizin-Zinkoxyds mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten der Lösung ein heller gefärbtes Glycyrrhizin und er

1) Berzelius Jahresb. 1844, S. 381.

scheint demnach ein reineres Präparat unter Händen gehabt zu haben, als Lade.

Im Laufe des Jahres 1847 haben sich mehrere Chemiker mit Untersuchungen der gelatinösen Bestandtheile in Pflanzen beschäftigt. Diese Körper sind in der organischen Chemie schon lange der Gegenstand von Forschungen ausgezeichneter Chemiker gewesen, und es dürfte dennoch vieles zu erforschen übrig geblieben sein, ehe in allen Beziehungen völlige Klarheit erreicht worden ist. Die Untersuchungen, welche ich jetzt anzuführen habe, stimmen nicht völlig unter sich mit einander überein, so wie auch nicht mit den Resultaten, welche in den letzteren Jahren bei den Untersuchungen darüber von Mulder, Regnault, Chodnew und Fromberg angegeben worden sind. Unter diesen Umständen sehe ich mich gezwungen, nur historisch mitzutheilen, was die Untersuchungen in diesem Jahr ergeben haben. Pektin.

Soubeiran[1]) hat durch Beobachtungen an reifen Aepfeln, Weintrauben und Quitten gefunden, dass das Pektin in zwei Modificationen vorkommt, einer löslichen und einer unlöslichen, und dass diese unlösliche durch Kochen mit Wasser in die lösliche übergeht, besonders wenn diesem Wasser ein wenig Säure zugesetzt worden ist. Coagulirt man das Albumin in dem aus den angeführten vegetabilischen Stoffen ausgepressten Safte durch Aufkochen, so bewirkt Alkohol in der filtrirten Flüssigkeit nur einen geringen Niederschlag von Pektin. Kocht man dann die ausgepresste Masse mit Wasser, so erhält man eine Lösung, woraus Alkohol eine reichlichere Ausscheidung von Pektin bewirkt, und bereitet man darauf noch

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XI, 417.

eine zweite Abkochung mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden ist, so scheidet Alkohol daraus eine noch bedeutendere Quantität von Pektin ab. Unreife Früchte enthalten kein lösliches Pektin. Soubeiran schliesst daraus, dass entweder ein Theil des Pektins in der Frucht noch nicht völlig entwickelt und aufgelöst ist, oder dass sich dieses Pektin in solchen Verbindungen darin befindet, dass diese erst durch Säuren zersetzt werden. Das Pektin muss also in den Früchten in verschiedenen Cohaesions-Zuständen vorkommen, wovon das Zellgewebe das erste und das lösliche Pektin das letzte Stadium ausmacht. Das lösliche Pektin verhält sich dadurch zum Zellgewebe auf dieselbe Weise, wie der Thierleim zu dem Gewebe, woraus er sich bildet. Soubeiran hält ferner Fremy's frühere Annahme für unrichtig, nach welcher es nur ein lösliches Pektin geben sollte, welches aber mit Kalksalzen eine unlösliche Verbindung bilde, die durch Säuren zersetzt werde. Denn eine solche Annahme widerspricht den Erfahrungen, dass die in den Früchten vorkommenden Säuren nicht das Pektin durch Berührung damit in der Kälte auflösen, sondern erst durch Kochen; dass eine solche Verbindung des Pektins mit Kalksalzen nicht dargestellt werden kann, und dass unlösliches Pektin nicht durch Behandlung mit Salzsäure in der Kälte in lösliches verwandelt werden kann.

Als ein eigenthümliches Verhalten führt Soubeiran den Umstand an, dass wenn man Reinetten zerreibt, das Fasermark mit Salzsäure-haltigem Wasser auskocht und diese Operation noch ein Mal wiederholt, durch Alkohol kein Pektin daraus niedergeschlagen wird, ungeachtet durch eine neue Behandlung des Fasermarks mit Ammoniak sich sehr viele Pektinsäure bildet.

Hierauf hat Baudrimont[1]) eingeworfen, dass Pektin nach seinen Beobachtungen in die Klasse von Körpern gehöre, welche sich in den Pflanzen nicht im aufgelösten Zustande befinden, sondern, gleichwie Stärke, in fester Form in Gestalt von kleinen elipsoidischen Kugeln darin vorkomme, und dass diese auch unverändert in den Verbindungen enthalten seien, welche von Pektin als existirend angenommen werden. Diese Kugeln, welche Baudrimont *Pektose* nennt, gehen keine Verbindungen mit Kalksalzen ein, sondern sie sind den Kalksalzen nur angeheftet, weshalb auch der Kalk nicht durch Oxalsäure davon abgeschieden werden kann, weil sich der oxalsaure Kalk ebenfalls damit zusammen heftet. Zufolge dieses Umstandes hält er das Verhalten des Pektins beim Kochen sowohl mit Wasser als auch mit Säuren für erklärt, weil dabei die Pektinkugeln auflöslich werden.

Pektas.

Fremy[2]) hat einige von seinen Untersuchungen über das Pektin bekannt gemacht. Als Resultat derselben nimmt er an, dass in den Pflanzen ein eigenthümlicher Körper existirt, den er *Pektas* nennt, und dass durch Einwirkung desselben die gelatinösen Stoffe zu mehreren isomerischen Körpern metamorphosirt werden können, welche verschiedene Eigenschaften besitzen. Er vergleicht dieses Verhalten mit der Stärke, welche in Folge verschiedener stickstoffhaltiger Gährungsmittel entweder in Dextrin, oder in Glycose oder in Milchsäure übergeht. Der Körper, welcher für alle andere der primitive ist, und welcher sich zugleich mit der Cellulose in dem fleischigen Theile der Früchte und Wurzeln findet, ist unlöslich

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 24.

2) Daselbst, p. 13.

in Wasser, Alkohol und in Aether, und er hat ihn *Pektos* genannt.

Pektos. Das Pektos unterscheidet sich von der Pflanzenfaser dadurch, dass es durch Kochen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren lösliches Pektin und durch Behandlung mit verdünnten Alkalien Pektinsäure bildet. Essigsäure übt auf Pektos keine Einwirkung aus, gleichwie diese auch nicht auf Stärke verändernd wirkt. Zum Beweise, dass Pektos keine unlösliche kalkhaltige Pektinverbindung ist, führt Fremy an, dass er Pektos-haltige Theile von Wurzeln mehrere Tage lang mit sehr Salzsäure-haltigem Wasser behandelt und dadurch doch nur eine sehr unbedeutende Quantität von Pektin aufgelöst bekommen habe. Durch eine ungleiche Behandlung des Pektos hat Fremy drei verschiedene indifferente Körper dargestellt, welche er *Pektin*, *Parapektin* und *Metapektin* nennt.

Pektin. Das *Pektin* findet sich in reifen Früchten fertig gebildet und wird daraus am reinsten erhalten, wenn man den Saft derselben mit Alkohol ausfällt. Aus dem Pektos entsteht das Pektin, durch 2 bis 3 Minuten langes Kochen mit verdünnter Aepfelsäure oder Citronensäure, worauf es durch Alkohol aus der Lösung niedergeschlagen wird. Das auf diese Weise bereitete Pektin ist jedoch immer etwas durch Parapektin verunreinigt. Das Pektin löst sich leicht in Wasser und die Lösung darin übt keinen Einfluss auf die circuläre Polarisation des Lichts aus. Es färbt sich nicht blau durch Jod und die Lösung desselben wird nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt, aber basisches essigsaures Bleioxyd bildet darin einen weissen Niederschlag.

Parapektin. Das *Parapektin* wird gebildet, wenn man Pektin mehrere Stunden lang mit Wasser kocht, besonders

wenn diesem Wasser Säuren zugesetzt worden sind. Von dem Pektin unterscheidet es sich dadurch, dass seine Lösungen vollständig durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt werden.

Das *Metapektin* wird hervorgebracht, wenn man das Pektin noch längere Zeit mit verdünnten Säuren kocht. Es ist gleichwie die beiden vorhergehenden Körper in Wasser löslich, aber in Alkohol unauflöslich. Es röthet schwach Lackmuspapier und unterscheidet sich von Pektin und Parapektin, dass die Lösung desselben durch Chlorbarium gefällt wird. Metapektin.

Setzt man das Kochen dieser Pektinarten mit Wasser fort, besonders bei Gegenwart von Säuren, so bildet sich anfangs eine Verbindung mit der angewandten Säure, die durch Alkohol in Gestalt einer Gelée niedergeschlagen werden kann, und zuletzt entsteht eine eigenthümliche, in Wasser auflösliche Säure, welche Fremy *Parapektinsäure* genannt hat.

Alle die nun angeführten Körper werden durch ihre Löslichkeit in Wasser charakterisirt, aber es kann auch noch eine andere Reihe von Körpern daraus entstehen, welche in Wasser unauflöslich sind, und welche gebildet werden, wenn man die erwähnten Stoffe mit Alkalien oder mit dem Gährungsmittel, welches vorhin unter dem Namen Pektas angeführt wurde, behandelt werden. Dann bildet sich zunächst eine gallertartige, in siedendem Wasser lösliche Säure, welche Fremy *Pektosinsäure* nennt, und welche auch in allen Pflanzengallerten fertig gebildet enthalten ist. Pektosinsäure.

Pektinsäure wird hervorgebracht, wenn Alkalien oder Pektas längere Zeit in der Kälte auf Pektin einwirkte. In Pflanzen findet sie sich zuweilen fertig gebildet und mit Kalk verbunden. Sie löst sich in den Lösungen von mehreren sauren und neutralen Pektinsäure

Salzen. Durch Alkohol wird sie aus sauren Lösungen in Gestalt einer Gelée gefällt. Beim Erhitzen bis zu + 200° gibt die Pektinsäure Wasser und Kohlensäure ab, und es bildet sich dabei eine schwarze Säure, welche *Pyropektinsäure* genannt worden ist.

Pyropektinsäure.

Wird Pektinsäure mehrere Stunden lang mit vielem Wasser gekocht, wobei man das verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, so geht sie in eine leicht lösliche Säure über, welche Fremy *Parapektinsäure* genannt hat. Alle pektinsauren Salze erleiden beim Kochen eine ähnliche Verwandlung. Diese Säure bildet in Barytwasser und in Strontianwasser reichliche Niederschläge.

Parapektinsäure.

Setzt man das Kochen der Parapektinsäure mehrere Tage lang fort, so verwandelt sie sich in *Metapektinsäure*, welche nicht mehr durch Barytwasser gefällt wird. Diese beiden letzteren Säuren haben die Eigenschaft, dass sie in Uebereinstimmung mit Zucker weinsaures Kupferoxyd-Kali zersetzen, und Fremy hat sich sowohl durch Polarisations-Versuche als auch mit Hefe überzeugt, dass diese Reaction nicht von vorhandenem Zucker herrührt.

Fremy hat auch einige Versuche angestellt, um zu erforschen, ob nicht ähnliche Metamorphosen, wie die im Vorhergehenden, auch schon in den Pflanzen während der Vegetation vorgehen. Dabei hat er gefunden, dass die grünen Früchte eine bedeutende Quantität Pektos enthalten, und dass dieser Körper während des Reifens in Pektin und zuletzt in Metapektinsäure übergeht. Und hier ist es das Pektas, welches die Metamorphosen veranlasst, und Fremy konnte selbst durch Einwirkung von Pektas auf eine Lösung von Pektin in einem verschlossenen Gefässe die Verwandlungen des letzteren zunächst in Pektosin-

säure, darauf in Pektinsäure und zuletzt in Metapektinsäure erkennen.

Fremy theilt endlich die atomistische Zusammensetzung der im Vorhergehenden angeführten Körper und deren Bleioxyd-Verbindungen mit, wie sie die folgende Uebersicht darstellt:

Pektin	$C^{64}H^{40}O^{56} + 8\dot{H}$	
Parapektin	$C^{64}H^{40}O^{56} + 8\dot{H}$	$C^{64}H^{40}O^{56} + 7\dot{H} + \dot{Pb}$.
Metapektin	$C^{64}H^{40}O^{56} + 8\dot{H}$	$C^{64}H^{40}O^{56} + 6\dot{H} + 2\dot{Pb}$.
Pektosinsäure	$C^{32}H^{20}O^{28} + 3\dot{H}$	$C^{32}H^{20}O^{28} + \dot{H} + 2\dot{Pb}$.
Pektinsäure	$C^{32}H^{20}O^{28} + 2\dot{H}$	$C^{32}H^{20}O^{28} + 2\dot{Pb}$.
Parapektinsäure	$C^{24}H^{15}O^{21} + 2\dot{H}$	$C^{24}H^{15}O^{21} + 2\dot{Pb}$.
Metapektinsäure	$C^{8}H^{5}O^{7} + 2\dot{H}$	$C^{7}H^{5}O^{7} + 2\dot{Pb}$.

Man ersieht daraus, dass sich diese Körper, abgesehen von einer gewissen Atomen-Anzahl von Wasser und Bleioxyd, als Multipla von $C^8H^5O^7$ herausstellen.

Jeder erkennt leicht die grosse Wichtigkeit einer genaueren Erforschung der in Rede stehenden Körper, und ohne Zweifel werden die Verhältnisse derselben gegen andere chemische Agentien uns in der Zukunft mannichfache Aufklärungen gewähren, welche nicht bloss von physiologischen sondern auch von theoretischen Chemikern mit Begierde aufgenommen zu werden erwarten dürfen, weil die letzteren das Tageslicht in ihrer Wissenschaft nach vielen Richtungen hin durchstreift sehen, indem sie den Paarlingen im Bereiche der organischen Chemie nachforschen.

Bei einigen Untersuchungen über das Lignin sind Poumarede und Figuier[1]) auch mit den chemischen Verhältnissen des Pektins in Berührung gekom-

---

1) Journ. de Pharm. et de Chem. XII, 81.

men, und, wiewohl diese Chemiker in keiner Beziehung mit demselben scharfen Blick, wie Fremy, in ihren Gegenstand eingedrungen zu sein scheinen, so will ich aus ihrer Abhandlung doch hervorheben, was von ihnen hauptsächlich bemerkt worden ist.

Poumarede und Figuier bereiteten Pektin aus der Enzianswurzel auf die Weise, dass sie dieselbe zuerst mit Wasser und darauf mit verdünnter Essigsäure auszogen, den Rückstand $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Stunde lang bei + 80° bis + 90° mit Salzsäure-haltigem Wasser digerirten, die hiermit gebildeten Lösungen durch Filtration klärten und mit Alkohol vermischten. Das hierdurch niedergeschlagene geléeähnliche Pektin wurde wieder in Wasser gelöst, von Neuem mit Alkohol ausgefällt und mit Aether ausgewaschen. Die Verfasser scheinen sich darüber zu wundern, dass nicht alles Pektin aus der Wurzel mit Wasser ausgezogen werden konnte, ungeachtet dasselbe nach der Abscheidung in Wasser löslich ist.

Das so bereitete *normale* Pektin ist leicht, porös und hat eine celluläre Textur. Gegen Schwefelsäure verhält es sich eben so, wie Pflanzenfaser, und mit Salpeter-Schwefelsäure bildet es einen explodirenden Körper. Bei + 135° bis + 140° fängt es an sich zu schwärzen, und beim Verbrennen lässt es 8—9 Proc. Asche zurück, welche aus Eisenoxyd, Kalk, Phosphorsäure und Kieselsäure besteht. Diese grosse Quantität von Mineralkörpern wird von dem Pektin in Folge eines eigenthümlichen *physiologsichen Zustandes*, worin sich dasselbe in den Pflanzen befindet, gebunden gehalten. Sie haben jedoch das Pektin nicht weiter gereinigt, weil sie der Ansicht waren, dass es durch Reinigungs-Behandlungen eine Veränderung erleide. Die Lösung desselben in Wasser reagirt

sauer, was sie als von anhängender Salzsäure herrührend betrachten, und sie wird durch Alkohol, Glaubersalz, Kupfervitriol und durch concentrirte kaustische Alkalien gefällt, und der Niederschlag hält sehr hartnäckig etwas von dem Fällungsmittel zurück. Die Verf. glauben, dass es aus seinen Lösungen in Alkalien mit unveränderten chemischen Eigenschaften wieder abgeschieden werde, und dass die Annahme einer Pektinsäure durchaus falsch sei. Sie haben mit dem, durch fremde Körper mehr oder weniger verunreinigten Pektin einige Analysen ausgeführt und nach dem Abzug der fremden Körper die procentische Zusammensetzung des Pektins berechnet. Wiewohl sie dabei weit mehr Sauerstoff erhielten, als dem 8fachen Gewicht von Wasserstoff entspricht, welches Verhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff bekanntlich in der Holzfaser stattfindet, so nehmen sie doch für Pektin und für Holzfaser einerlei Zusammensetzung an.

Darauf gehen Poumarede und Figuier zu einigen Betrachtungen über den Einfluss des Pektins auf die Phänomene der Vegetation über, und sie schliessen ihre Bemerkungen mit folgenden Worten: „die organisirten Producte folgen nicht den Gesetzen der bestimmten Proportionen.“ Diese Aeusserung wird jedoch wahrscheinlich kein Gehör bei Chemikern finden.

Fremy[1]) hat darauf eine Kritik über die Arbeit dieser Chemiker herausgegeben, und Poumarede[2]) hat sich nachher dagegen zu vertheidigen gesucht. Da aber diese Mittheilungen keinen wissenschaftlichen Nutzen darbieteu, so glaube ich sie hier blos angeben

1) Journ. de Pharm. et de Chem. XII, 174.

2) Revue scientifique, XXI, 98.

zu müssen. Fremy erklärt übrigens, dass die Abhandlung von Poumarede und Figuier ihn nicht im Geringsten veranlasse, von seinen früheren Angaben auf irgend eine Weise abzugehen.

Wie schon oben angeführt wurde, so haben Poumarede und Figuier[1]) ausser dem Pektin auch andere dem Pflanzenleben angehörige Producte untersucht und dabei begonnen mit dem

Lignin. *Lignin* oder der Zellensubstanz. Fein geraspeltes Holz wurde 24 Stunden lang mit Seifensiederlauge behandelt, ausgewaschen, das Ungelöste zum Ausziehen des Alkalis mit schwacher Salzsäure behandelt, dann mit chlorigsaurem Natron und zuletzt so oft wiederholt mit kaustischem Kali digerirt, als sich noch eine gefärbte Lösung bildete. Das Ungelöste wurde wiederum zum Ausziehen des Alkalis mit schwacher Salzsäure behandelt, ausgewaschen, getrocknet, mit Alkohol und Aether ausgezogen und wieder getrocknet. Dadurch wurde nun ein Lignin erhalten, welches sich mit Schwefelsäure nicht mehr schwärzte und welches daher als rein angesehen wurde. Es war weiss, seideglänzend und von organischer Structur. Auf die angeführte Weise wurde es aus verschiedenen Pflanzentheilen bereitet, bei + 120° getrocknet und analysirt und dabei zusammengesetzt gefunden aus:

	Pappelholz		Buchenholz	Filtrirpapier		Bambusrinde		Baumwolle		Lein	
Kohlenstoff	43,53	48,79	44,32	43,85	43.87	43,84	43,61	43,46	43.10	43,92	43,33
Wasserstoff	6,25	6,36	6,08	6,22	6,12	6,22	6,11	6,38	6,43	6,01	6,41
Sauerstoff	50,22	49,85	49,60	49,93	50,01	49,94	50,28	50,16	50,45	50,07	50,26

Papyrin nennen Poumarede und Figuier ein Product, welches bei der ersten Einwirkung von Schwefelsäure auf Lignin gebildet wird, d. h. von der Ver-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XII, 81.

wandlung desselben in Dextrin. Wird Filtrirpapier mit Schwefelsäure bei + 60° behandelt und die Säure dann wieder ausgewaschen, zuerst mit Wasser und dann mit Ammoniak, so erhält man einen membranähnlichen Körper, der beim Trocknen ein pergamentähnliches Ansehen bekommt. Poumarede und Figuier glauben, dass dieser Körper technische Anwendung werde finden können. Sie nennen ihn *Papyrin* und sie fanden ihn procentisch eben so zusammengesetzt wie Lignin, nämlich so:

Kohlenstoff	43,30	43,89	44,44
Wasserstoff	6,28	6,27	6,23
Sauerstoff	50,42	49,84	49,33.

Gallertartiger Stoff des Holzes. Wird die oben angeführte, bei der Bereitung des Lignins erhaltene Lösung in Seifensiederlauge mit Salzsäure versetzt, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag, welcher gewaschen, in Natronlauge wieder aufgelöst und von Neuem durch Salzsäure mit einem Zusatz von Alkohol und Aether ausgefällt wird. Zu einer weiteren Reinigung wurde er in Ammoniak aufgelöst, daraus durch Essigsäure und Alkohol gefällt, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. So erhalten zeigte er sich bei der Analyse zusammengesetzt aus:

Gallertartiger Stoff im Holz.

	Aus Pappelholz			Aus Buchenholz	
Kohlenstoff	43,87	43,15	43,94	43,01	43,78
Wasserstoff	6,32	6,05	6,15	6,15	5,86
Sauerstoff	49,81	50,80	49,91	50,84	50,36.

Wiewohl die procentische Zusammensetzung dieses Körpers wenig oder nicht von der der Zellensubstanz abzuweichen scheint, so unterscheidet er sich doch von dieser bedeutend in seinen Eigenschaften. Mit heissem Wasser bildet er einen Schleim, der durch Jod nicht gefärbt wird.

Unterscheidung der Baumwolle von Leinen.

Kindt [1]) gibt folgendes Verfahren an, um Baumwolle auf chemischem Wege von Leinen zu unterscheiden: Die Leinwand, welche auf Baumwollenfäden geprüft werden soll, wird zunächst durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von der Appretur völlig befreit. Darauf wird ein Streifen davon zur Hälfte in gewöhnliche englische Schwefelsäure eingetaucht, und je nach der Dicke des Zeuges ½ bis 2 Minuten lang darin verweilen gelassen, wodurch diese Hälfte durchscheinend wird. Dann wird der Streifen aus der Säure herausgezogen und in Wasser gelegt, worin sich das gummiartige Zersetzungsproduct der Baumwolle auflöst, was durch gelindes Drücken mit den Fingern noch leichter geschieht. Darauf wird der Streifen einige Augenblicke in Ammoniak oder in Kalilauge getaucht, um den Rest des Zersetzungsproducts daraus wegzunehmen. Wird dann der Streifen zwischen Löschpapier gepresst und getrocknet, so fehlen nun alle Baumwollenfäden darin.

Lignin-Schiesspulver.

Im Laufe dieses Jahres hat sich eine grosse Anzahl von Chemikern mit Untersuchungen über das neu entdeckte Lignin-Schiesspulver und den damit im Zusammenhang stehenden Fragen beschäftigt. Nach den mir in die Hände gekommenen wissenschaftlichen Journalen folgende: Averos [2]), Benard [3]), Barreswill [4]), Bizard, Combes [5]), Crum [6]), Cotterau [7]), Dumas [8]), Domente [9]), Flandin [10]), Fordos

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 253.
2) Compt. rend. XXIII, 874.
3) Daselbst, p. 744.
4) Daselbst.
5) Daselbst, p. 1001.
6) Philosophic. Magaz. XXX, 426.
7) Journ. de Ch. medic. III, 27. Compt. rend. XXV, 205.
8) Journ. für pract. Chemie, XL, 207.
9) Compt. rend. XXIV, 89.
10) Daselbst. XXIII, 1001.

und Gelis[1], Gaudin[2], Golfiere-Besseyre[3], Gladstone[4], Gaiffe[5], Heckert[6], Kindt[7], Köttig[8], Kerchoff[9], Menard[10], Otto[11] Pless[12], Pelouze[13], Piobert[14], Pettenkofer[15], Peligot[16], Payen[17], Porret[18], Reuter[19], Ransonne[20], Richier[21], Schönbein[22], Schmidt[23], Salomon[24], Seguier[25], Staaf und Svanberg[26], und Teschemacher[27].

---

1) Compt. rend. XXIII, p. 982.
2) Daselbst XXIII, 1100.
3) Revue scientifique. XXVIII, 399.
4) Philosoph. Magaz. XXXI, 519.
5) Compt. rend. XXIV, 88.
6) Journ. für pract. Chem. XL, 257.
7) Poggend. Ann. LXX, 168.
8) Journ. für pract. Chem. XL, 198.
9) Daselbst, S. 262.
10) Compt. rend. XXIV, 89.
11) Journ. für pract. Chem. XL, 194.
12) Archiv der Pharm. L, 329.
13) Comptes rend. XXIII, 892. 1029. XXIV, 2.
14) Daselbst, XXIII, 1001.
15) Repert. für die Pharm. XLV, 68.
16) Compt. rend. XXIII, 1085.
17) Daselbst. p. 999.
18) Memoirs and Proceed. of the chemical Society. XX, 258.
19) Journ. für pract. Chem. XL, 262.
20) Philosoph. Magaz. XXX, 1.
21) Comptes rend. XXIV, 392.
22) Poggend. Ann. LXX, 320.
23) Journ. für pract. Chem. XL, 257.
24) Comptes rend. XXIII, 1117.
25) Revue scientifiq. XXVIII, 90.
26) Öfvers. af K. V. Akad. Förhandl. IV, 165. 214.
27) Memoirs and Proceedings of the chemical Society XX, 258.

Cotterau hat über die, vor der Entdeckung des Lignin-Schiesspulvers von Schönbein, von Chemikern ausgeführten Studien und Forschungen über das Verhalten der Salpetersäure zu organischen Körpern eine geschichtliche Uebersicht geliefert, woraus hervorgeht, wie nahe man schon früher dieser Entdeckung gekommen war, nicht bloss in Betreff der Explosion der hierhergehörigen Stoffe und ihrer Anwendung als Schiesspulver, sondern auch in Rücksicht auf die Bereitungsweise selbst mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure.

Die Angaben über die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses explodirenden Körpers sind in mehreren Fällen sehr verschieden, weshalb ich glaube, sämmtliche Analysen, welche damit ausgeführt worden sind, ohne Ausnahme mittheilen zu müssen, und zwar tabellarisch so aufgestellt, dass die Reihe mit der beginnt, welche den grössten Gehalt an Stickstoff gegeben hat.

	Porret u. Teschemacher		Schönbein u. Böttger		Kerchoff u. Reuter	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	22,738	20,00	27,43	28,1	24,81	24,62
Wasserstoff	2,220	2,22	3,54	3,1	2,54	2,22
Stickstoff	17,840	15,56	14,26	14,5	14,17	14,36
Sauerstoff	54,876	62,22	54,77	54,3	58,48	58,80.

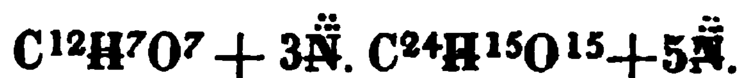
Zusammensetzungsformeln:



$C^{12}H^{8}O^{8} + 4\ddot{\ddot{N}}$. $C^{9}H^{6}N^{4}O^{15}$. $C^{24}H^{15}O^{15} + 6\ddot{\ddot{N}}$.

	Svanberg u. Staaf	Crum		Gladstone	
	Gefunden	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	25,890	24,92	24,74	37,00	16,2
Wasserstoff	2,622	2,48	2,36	3,25	2,7
Stickstoff	13,985	13,66	14,14	13,60	12,8
Sauerstoff	57,503	58,94	59,26	56,15	58,3

Zusammensetzungsformeln:



$C^{12}H^{7}O^{7} + 3\ddot{\ddot{N}}$. $C^{24}H^{15}O^{15} + 5\ddot{\ddot{N}}$.

	Pless	Peligot		Pelouze	
	Gefunden	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	22,3	22,66	22,80	25,50	24,40
Wasserstoff	2,9	2,80	2,84	3,05	2,99
Stickstoff	13,5	13,41	13,61	12,80	12,34
Sauerstoff	61,3	61,13	60,75	58,65	59,27

Zusammensetzungsformeln:



$C^{12}H^{9}O^{9} + 3\overset{.....}{N}$. $C^{24}H^{17}O^{17} + 5\overset{.....}{N}$.

	Schmidt und Hecker		Pelouze	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	25,34	25,70	26,66	34,80
Wasserstoff	2,78	2,87	3,70	4,34
Stickstoff	12,50	12,54	10,36	6,77
Sauerstoff	59,38	58,80	59,28	54,09

Zusammensetzungsformeln:



$= C^{24}H^{16}O^{16} + 5\overset{.....}{N}$. $C^{12}H^{11}O^{11} + 2\overset{.....}{N}$.

	Ransonne		Pettenkofer	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	26,28	26,5	26,26	26,08
Wasserstoff	3,16	3,1	2,75	2,52
Stickstoff	10,20	10,2	4,52	5,10
Sauerstoff	60,36	60,1	69,47	66,10

Zusammensetzungsformeln:



$= C^{24}H^{17}O^{21} + 4\overset{.....}{N}$. $C^{12}H^{7}NO^{25}$.

Bevor ich nun zur Prüfung der Formel übergehe, welche am wahrscheinlichsten die Zusammensetzung des Lignin-Schiesspulver repräsentirt, glaube ich erst einige an diesem Körper bemerkte Eigenschaften und andere Verhältnisse anführen zu müssen.

Während Averos sich damit begnügte, bei der Bereitung der Schiesswolle vorzuschreiben, dass das Trocknen derselben bei einer unter + 100° fallenden Temperatur geschehen müsse, und während Pelouze nur kurz bemerkt, dass dieser Körper zwischen + 100° und + 110° zuweilen 10 Procent an Gewicht ver-

liere, schreibt Payen ausdrücklich vor, dass derselbe zwischen + 30° und 36° getrocknet werden müsse, weil er in höherer Temperatur fortwährend an Gewicht verliere. Dieser Gewichtsverlust in höherer Temperatur ist auch von mir und Staaf beobachtet worden, aber wir haben ausserdem auch gefunden, dass dieses Schiessmaterial, gleichwie alle die Körper, welche wir mit Salpeter-Schwefelsäure behandelten und dabei explodirende Verbindungen gaben (z. B. Sägespäne, Stroh, Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Mannazucker, Lakritzzucker, Gummi, Stärke u. s. w.), in der Luft allmälig etwas von der darin gebundenen Salpetersäure abgeben und zuletzt ihre explodirende Eigenschaft vollständig verlieren. Diese freiwillige Zerstörung geschieht bei jedem dieser Körper mehr oder weniger rasch, allerdings im Allgemeinen am langsamsten bei der Schiessbaumwolle, und sie ist ein wesentliches Hinderniss für ihre fabrikmässige Bereitung und längere Aufbewahrung. Werden diese Körper unter Wasser aufbewahrt, so behalten sie ihre explodirende Eigenschaft besser.

Kerchoff und Reuter haben das Verhalten in einer erhöh'ten Temperatur genauer studirt und sie haben gefunden, dass der Gewichtsverlust bei + 100° nach 2 Stunden 4,8 und nach 12½ Stunde 20,9 Procent beträgt. Nach den von ihnen ausgeführten Elementar-Analysen eines solchen explodirenden Präparats, welches mehr oder weniger an Gewicht verloren hatte, nehmen sie an, dass sowohl $C^{24}H^{17}N^{2}O^{27}$ als auch $C^{24}H^{16}N^{2}O^{30}$, $C^{24}H^{18}N^{2}O^{28}$ und $C^{24}H^{17}N^{2}O^{31}$ existiren. Sie bemerken dabei, dass die dritte dieser Formeln mit der von Pelouze für Xyloidin angegebenen übereinstimmt. Für das durch die zweite Formel ausgedrückte Präparat schlagen sie den Namen

Typhoxylin vor, und sie beabsichtigen, diesen Körper demnächst weiter zu untersuchen.

Nach Schönbein und Böttger entzündet sich die Schiessbaumwolle sogleich bei + 230°, aber erst nach 12 Secunden bei + 200°, nach 30 Secunden bei + 170°, nach 12 Minuten bei + 150°, und sie entzündet sich nicht bei + 130°. Combes, Flandin und Piobert geben dagegen an, dass sie sich zuweilen von selbst entzündet in einer Temperatur, welche weit unter + 100° liegt, selbst unter + 60°. Nach den in meinem Laboratorium gemachten Erfahrungen entzündet sie sich erst bei + 204°, wenn sie in Quecksilber untergetaucht wird, welches bis zu dieser Temperatur erwärmt worden ist. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas explodirt sie bei + 195° und in Kohlensäuregas bei + 172°. Setzt man sie längere Zeit einer Temperatur von + 170° aus, so entzündet sie sich nicht mehr, selbst wenn man die Temperatur nachher erhöht, sondern sie scheint bei dieser Temperatur den grösseren Theil von der darin gebundenen Salpetersäure abzugeben und ohne Veränderung ihrer Form in einen andern schwach bräunlichen Körper überzugehen, der bei gelinder Berührung zu einem Pulver zusammenfällt. Auch wir haben mehrere Male bemerkt, dass sie sich in einer Temperatur entzündete, welche weit unter + 100° war. Aber dieses fand niemals statt, wenn geringere Quantitäten, z. B. einige Centigrammen davon dem Versuche unterworfen wurden, sondern immer nur bei Anwendung von ein oder mehreren Grammen. Wir glauben daher, dass die stattgefundenen Selbstentzündungen in diesen Fällen durch den Umstand verursacht worden sind, dass die trockne Schiessbaumwolle, gleichwie die meisten anderen porösen

Körper, die Eigenschaft besitzt, fremde Gase in einem ihr eigenes mehrere Male übersteigendes Volum condensiren zu können, und dass diese Condensation, wenn durch äussere Mittel keine Abkühlung stattfindet, zuweilen bei günstigen Umständen mit einer solchen Schnelligkeit geschieht, um in Folge der dadurch veranlassten Temperatur-Erhöhung Explosionen hervorzurufen.

Die von Hartig, wie es scheinen will, zuerst gemachte Beobachtung, dass sich die Schiessbaumwolle in essigsaurem Aethyloxyd auflöst, ist von Schönbein und Böttger, so wie auch von Gladstone und Richier bestätigt worden, während Payen darüber bemerkt, dass sie sich zwar dem grösseren Theil nach darin aber nicht vollständig auflöse. Nach Pelouze und Richier löst sie sich auch in essigsaurem Methyloxyd auf, und nach Vry wird sie von Aceton in grosser Menge aufgelöst.

Payen gibt an, dass sie sich in Aether auflöst und dass die Lösung beim Verdunsten einen durchsichtigen, leicht explodirenden Rückstand hinterlässt. Das Aufgelöste scheint jedoch von zwei verschiedenen Körpern ausgemacht zu werden. Gaudin zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das Lignin-Schiesspulver aus zwei Körpern bestehe, einem in Aether auflöslichen und einen darin unlöslichen. Der erstere, welchen er *Etherzelin* nennt, explodirt durch den Schlag, ist sehr hygroscopisch, und bildet nach dem Verdunsten seiner Lösung in Aether eine blattähnliche perlmutterähnliche Masse. Domente und Menard stellen dagegen die Löslichkeit in reinem Aether in Abrede, aber sie fanden die Schiesswolle in Alkohol-haltigem Aether einem Theil nach auflöslich, den löslichen Theil der Formel $C^{12}H^{8}O^{8} + 2\dddot{N}$ und dem unlöslichen

Theil der Formel $C^{12}H^{9}O^{9} + 3\ddot{N}$ entsprechend zusammengesetzt. Sie bemerken dabei, dass diese beiden Formeln zusammengelegt mit der Formel übereinstimmen, welche Pelouze für das Lignin-Schiesspulver angegeben hat. Gladstone erklärt das Lignin-Schiesspulver für unlöslich sowohl in reinem als auch in einem Alkohol enthaltenden Aether. Wird Papier mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt, das neu gebildete Product mit Aether ausgezogen und über Schwefelsäure getrocknet, so erhält man nach Gaudin einen durchsichtigen, pergamentähnlichen Rückstand, welcher seiner Vermuthung nach in Zukunft technische Anwendung finden dürfte.

Nach Gaudin und Otto explodirt das Lignin-Schiesspulver durch den Schlag, aber Schönbein und Böttger behaupten, dass es nicht durch Reiben explodirt.

Averos gibt an, dass sich das Lignin-Schiesspulver beim Probeschiessen gegen ein Pendel nach einer Mittelzahl $2\frac{1}{8}$ Mal stärker wie gewöhnliches Schiesspulver gezeigt habe. Seguier behauptet jedoch, dass die Stärke 6 Mal grösser sei, und Köttig gibt an, dass sich die Wirkung beim Sprengen von Felsen 6 bis 11 Mal so gross herausgestellt hätte, wie die von gewöhnlichem, von ihm früher zu demselben Endzweck angewandten Schiesspulver. Averos empfiehlt das Lignin-Schiesspulver vor der praktischen Anwendung in eine Lösung von Salpeter einzutauchen, um das Explosionsvermögen desselben dadurch bedeutend zu vergrössern, und Pelouze und Bizard halten eine Lösung von chlorsaurem Kali dazu für noch zweckmässiger. Zu den Uebelständen bei der praktischen Anwendung zählt Averos, dass es bei der Explosion viel Wasser (und Stickoxyd S — g)

hervorbringt, wozu ausserdem noch der von Golfiere-Besseyre bemerkte Umstand kommt, dass es nach einem starken Zusammenpressen sehr unvollständig abbrennt.

Seguier hat gefunden, dass die Schiessbaumwolle, wenn man sie in verschiedene Salzlösungen taucht und wieder trocknet, beim Abbrennen verschieden gefärbte Flammen hervorbringen kann, wodurch dieser Körper in der Feuerwerkerei sehr brauchbar werden wird, um so viel mehr, da die Entzündlichkeit derselben dadurch nur unbedeutend vermindert wird.

Payen glaubt, gleichwie ich und Staaf, dass Gemische von Schwefelsäure mit Salpetersäure oder mit salpetriger Säure bei der Bereitung des Lignin-Schiesspulvers verschiedene explodirende Körper hervorbringen, und Morin soll selbst durch Schiessversuche gefunden haben, dass die mit der letzteren erhaltenen Präparate in der Wurfkraft nachstehen. Da Payen anführt, dass sich das mit $\dddot{\bar{N}}$ bereitete Präparat in Schwefelsäure ohne Gas-Entwickelung auflöse, dass aber das mit $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ bereitete beim Auflösen darin eine bedeutende Quantität von Gas entwickele, so glaube ich hier Kerchoff's Angabe mittheilen zu müssen, nach welcher sich die Schiessbaumwolle bei $+ 100^{0}$ in Schwefelsäure auflöst, dass sich die Lösung allmälig braun färbt, und dass die Gase, welche dabei entwickelt werden, hauptsächlich Kohlensäuregas und Stickoxydgas sind, während in der Lösung ein eigenthümlicher, färbender, organischer Körper zurückbleibt.

Um die im Handel vorkommende Schiessbaumwolle von gewöhnlicher Baumwolle unterscheiden zu kön-

nen, hat man in England und Frankreich verordnen wollen, dass die erstere gefärbt werden solle. Gaiffe hat ein Unterscheidung-Merkmahl in der Eigenschaft erkannt, dass sie beim Reiben zwischen den Fingern elektrisch wird, und dass sie dabei im Dunkeln selbst Funken von sich gibt, welche, wenn die Schiessbaumwolle frisch bereitet worden ist, weit bemerkbarer sind, wie die, wenn man eine Katze im Dunkeln streicht. Nach Kindt zeigt sich die Schiessbaumwolle unter einem Mikroscope bei Anwendung von polarisirtem Lichte verschieden von roher Baumwolle. Betrachtet man nämlich so die rohe Baumwolle, so erscheinen alle Fäden hell und mit einem schönen Farbenspiel, selbst bei dem dunkelsten Lichte, während die Fäden der Schiessbaumwolle sehr wenig hell werden und keine oder nur schwache Farben zeigen. Nach demselben können sie auch dadurch unterschieden werden, dass wenn man sie mit einer Lösung von Kaliumbijodür durchfeuchtet und nach einiger Zeit verdünnte Schwefelsäure (1 und 4 Wasser) hinzufügt, die rohe Baumwolle blau und die Schiessbaumwolle gelb wird.

Von dem Xyloidin unterscheidet sich das Lignin-Schiesspulver nach Schönbein und Böttger dadurch, dass sich das Xyloidin in concentrirter Essigsäure auflöst und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder abgeschieden wird. Von Salzsäure und Salpetersäure wird dasselbe im Sieden ohne Farbe aufgelöst aber aus diesen Lösungen nicht durch Wasser wieder niedergeschlagen. Das Xyloidin wird theilweise von Alkohol und vollständig von Alkohol-haltigem Aether aufgelöst. Es entzündet sich bei + 180° und verbrennt langsam. Alle diese Umstände finden nicht bei dem Lignin-Schiesspulver statt. Vry

und Cotterau glauben, dass Lignin-Schiesspulver durch Schwefelsäure aus einer Lösung von Xyloidin in Salpetersäure niedergeschlagen werde.

Schmidt und Heckert geben an, dass 1 Gramm Lignin-Schiesspulver 588 Cub. Centimeter Gas liefert, zusammengesetzt nach einem Mittel von 4 angestellten Versuchen in 100 Volumen aus 20,8 Volumen Kohlensäuregas, 17,2 Stickoxydgas, 37,6 Kohlenoxydgas, 4,0 Stickgas, 4,6 Kohlenwasserstoffgas und 15,8 Wassergas. Porret und Teschemacher haben ebenfalls ähnliche Versuche ausgeführt, und als Resultat derselben geben sie an, dass 52,33 Grain Lignin-Schiesspulver 100 Cubic Zoll Gas hervorbringen, zusammengesetzt aus 14,286 Procent Kohlensäure, 35,715 Procent Stickoxyd, 35,715 Kohlenoxyd, 7,143 Procent Stickgas und 7,143 Procent Cyan. Auch Dumas bemerkt, dass Cyan unter den Detonationsproducten vorkomme, und Fordos und Gelis haben das Vorhandensein des Cyans in den gasförmigen Producten dadurch bestätigt, dass sie das bei der Detonation hervorgebrachte Gas in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd leitcten.

In Betreff der Frage: wie viel Schiessbaumwolle aus einer bestimmten Quantität Baumwolle erhalten wird, sind sehr verschiedene Angaben gemacht worden. Nämlich aus 100 Theilen Baumwolle werden nach Golfiere-Besseyre 158, nach Schmidt und Heckert 169, nach Gladstone 170,6 bis 175,47, nach Pelouze 175,13, nach Kerchoff 176, nach mir und Staaf 176,45 und nach Crum 177,9 Theile Schiessbaumwolle erhalten. Ausserdem haben ich und Staaf untersucht, wie viel von dem explodirenden Körper erhalten wird, wenn man verschiedene andere,

sowohl Lignin enthaltende als auch Lignin-freie Stoffe mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt.

Was die Bereitungskosten der Schiessbaumwolle anbetrifft, so berechnet Pelouze nach den Kosten der rohen Materialien in Paris 317 Francs für 170 Kilogrammen Schiessbaumwolle, aber Golfiere-Besseyre berechnet sie höher, nämlich 5¾ Francs für 1 Kilogramm.

Als eine eigne Curiosität habe ich zu erwähnen, dass Benard und Barreswill geglaubt haben, dass Lignin-Schiesspulver auch auf seine ernährende Kraft untersuchen zu müssen, wobei sie jedoch fanden, dass es nicht als Nahrungsmittel angewandt werden kann, indem es durch den Darmkanal vollkommen unverändert hindurchgeht.

Der in Berzelius' Jahresberichte XXVII, S. 417, von mir angeführte Umstand, dass aus der Lösung des Lignin-Schiesspulvers in Salpetersäure ein verschiedener Körper ausgefällt werde, ist von Gladstone zum Gegenstande einer genaueren Bestimmung gemacht worden. Derselbe hat gefunden, dass der Körper, welcher in der angeführten Art ausgefällt wird, eine Zusammensetzung hat, welche mit der Formel $C^{24}H^{17}O^{17} + 3\ddot{\ddot{N}}$ ausgedrückt werden kann. Er löst sich sowohl in concentrirter Schwefelsäure als auch in Salpetersäure, und wird die Lösung in der letzten Säure mit Schwefelsäure versetzt, so kehrt er wieder zu Lignin-Schiesspulver zurück.

Das Verhalten des Lignin-Schiesspulvers gegen Kali ist von Kerchoff[1]) genauer studirt worden. Eine Lösung von Kali in Wasser löst das Lignin-Schiesspulver schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur

1) Jahrb. für pract. Pharm. XL, 284.

auf, wiewohl diese Lösung beim Erwärmen rascher stattfindet. Kerchoff glaubt, dass in der Lösung verschiedene Körper gebildet werden, je nach der verschiedenen Temperatur bei der Lösung. Wird die alkalische Lösung mit Essigsäure im geringen Ueberschuss versetzt, so entwickelt sich daraus eine reichliche Menge von Stickoxydgas, und darauf bewirkt essigsaures Bleioxyd darin einen schwachen gelben Niederschlag, nach dessen Abfiltriren durch basisches essigsaures Bleioxyd ein neuer Niederschlag hervorgebracht wird. Bei einem Versuche, wo die Temperatur bei der Lösung etwas höher gewesen war, wurde ein Blei-Niederschlag erhalten, der nach der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff eine saure Lösung gab, deren Reactionen einer Lösung von Weinsäure sehr ähnlich waren, und welche beim Verdunsten einen Rückstand gab, der bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Berechnet
C^8	33,86	34,04
H^5	3,56	3,55
O^{11}	62,58	62,41

$= C^4H^2O^5\dot{H} + C^4H^2O^5$. Diese Säure ist demnach eben so zusammengesetzt, wie Fremy's Tartrelsäure.

Bei der Analyse des Niederschlags, welchem basisches essigsaures Bleioxyd hervorbrachte, wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{12}	7,37	7,36
H^6	0,66	0,61
O^{15}	12,32	12,26
$\dot{P}b^7$	79,65	79,77

$= \dot{P}bC^4H^2O^5 + 2(\dot{P}b^3C^4H^2O^5)$, entsprechend also einer Verbindung von 1 Atom neutralem weinsauren

Bleioxyd mit 2 Atomen dreifach-basischem weinsaurem Bleioxyd.

Ein anderes Mal zeigte sich der durch neutrales essigsaures Bleioxyd entstandene Niederschlag zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^4	14,06	14,11	14,15
H^2	1,21	1,15	1,18
O^4	18,87	18,88	18,87
$\dot{P}b$	65,86	65,86	65,80,

also gerade so zusammengesetzt, wie citronensaures Bleioxyd. Kerchoff hat diese Niederschläge besonders auf einen Gehalt an Stickstoff geprüft, aber diesen nicht darin gefunden.

Welche ist nun die Formel, durch welche die Zusammensetzung des Lignin-Schiesspulvers repräsentirt wird? Aus der oben angeführten tabellarischen Uebersicht ersehen wir, dass fast jeder Chemiker eine eigne Formel für diesen Körper vorgeschlagen hat. Ausser den Verschiedenheiten, welche mehrere der untersuchten Producte herausgestellt haben, theils dadurch, dass die analytischen Methoden nicht immer gut waren, und theils dadurch, dass die fraglichen Körper zuweilen auch eine eingemengte Verbindung von salpetriger Säure enthalten konnten, zeigt sich auch noch eine bedeutende Schwierigkeit in dem Umstande, dass man noch keine genügende Methode gefunden hat, nach welcher man sich von der Reinheit des Präparats überzeugen kann, und dieses um so viel weniger, da eine Auflösung des Lignin-Schiesspulvers in Alkohol-haltigem Aether oder in concentrirter Salpetersäure keineswegs Sicherheit verschafft, ob das daraus wieder erhaltene Präparat, wenn man die erstere Lösung verdunstet oder die letztere durch

Wasser ausfällt, sich noch in seinem primitiven Zustande befindet.

Wir haben jedoch eine Art Sättigungscapacität für die Verbindung, bestehend in der Gewichtsvermehrung, welche die Baumwolle bei ihrer Verwandlung in Lignin-Schiesspulver erfährt. Wird hierbei in Betracht gezogen, dass die Gewichtsvermehrung bei der quantitativen Bestimmung eher ein wenig zu gering als zu gross gefunden wird, so folgt, dass die Formel, welche für die Zusammensetzung erhalten wird, zugleich auch bei der Erklärung der Metamorphose des Lignins in Lignin-Schiesspulver eine wenigstens eben so grosse, wenn nicht noch grössere Gewichtsvermehrung, als die grösste gefundene, einschliessen muss. Crum, so wie ich und Staaf haben diese Gewichtsvermehrung am grössten gefunden, nämlich 176,45 und 177,9 Theile Lignin-Schiesspulver aus 100 Theilen Baumwolle. Ausserdem haben die Versuche ergeben, dass bei der Verwandlung der Baumwolle keine Oxydation von Kohlenstoff stattfindet, und dass auch keine Lösung von einem Kohle-haltigen Körper gebildet wird. Daraus scheint zu folgen, dass der ganze Process darin besteht, dass eine gewisse Anzahl von Wasseratomen aus dem Lignin austritt und dass dafür gewisse Atome von Salpetersäure in die Verbindung eintreten. Legen wir diese Momente zu Grunde, so scheint mir die grösste Wahrscheinlichkeit für die Annahme der Formel vorzuliegen, welche Crum zuerst angab, und welche verlangt, dass die erwähnte Gewichtsvermehrung 78,34 beträgt, wenn das Lignin nach der Formel $C^{24}H^{21}O^{21}$ zusammengesetzt ist, aber 78,9, wenn die Formel des Lignins $= C^{24}H^{20}O^{20}$ ist. Die Formel $C^{24}H^{14}O^{14} + 6\dddot{N}$,

oder vielmehr $C^{12}H^{7}O^{7} + 3\ddot{N}$ ist also die, welche meiner Meinung nach vor der Hand am wahrscheinlichsten die Zusammensetzung des Lignin-Schiesspulvers ausdrückt. Pelouze's Formel $= C^{24}H^{17}O^{17} + 5\ddot{N}$ entspricht einer Gewichtsvermehrung von nur 74,9, also viel weniger als gefunden wurde, ein Umstand, welcher nach dem, was ich vorhin angeführt habe, nicht leicht bei dem fraglichen Gegenstande als wahrscheinlich angenommen werden kann. Ob der Körper $C^{12}H^{7}O^{7} + 3\ddot{N}$ selbst wieder zusammengesetzt ist und aus 1 Atom $C^{4}H^{3}O^{3} + \ddot{N}$ und 2 Atomen von $C^{4}H^{2}O^{2} + \ddot{N}$ besteht, ist eine Frage, welche gegenwärtig noch nicht entschieden werden kann, die aber doch durch genauere Analysen des Theils von dem Lignin-Schiesspulver, welcher in Alkoholhaltigem Aether unauflöslich ist, wird beantwortet werden können. Wird nun diese Formel für das Lignin-Schiesspulver und für das Lignin die Formel $C^{24}H^{21}O^{21}$ angenommen, so besteht die Bildung des ersteren aus dem letzteren darin, dass 7 Atome Wasser aus dem Lignin austreten und dafür an deren Stelle 6 Atome Salpetersäure eintreten, woraus dann 2 Atome Lignin-Schiesspulver hervorgehen. Wird aber angenommen, dass das Lignin eine der Stärke analoge Zusammensetzung habe, was jedoch nach den genauesten darüber angestellten Analysen nicht der Fall zu sein scheint, so besteht der Process darin, dass eben so viele Atome Wasser austreten, als von Salpetersäure dafür wieder eintreten, und dann muss die Gewichtszunahme = 78,9 betragen.

Um jedoch die hier von mir angenommene Formel für das Lignin-Schiesspulver noch weiter zu bestätigen, so dürfte es mir erlaubt sein, hier noch ei-

nige Versuche anzuführen, welche ich und Staaf mit dem explodirenden Körper ausgeführt haben, welcher durch Behandlung von Stärke mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten wird. Reibt man Kartoffelstärke mit diesem Säure-Gemisch zusammen, und wird die dadurch erhaltene Masse mit vielem Wasser behandelt, so scheidet sich ein pulverförmiger Körper ab, welcher, mit Ausnahme der Textur, die grösste Aehnlichkeit mit dem Lignin-Schiesspulver besitzt, so dass wir ihn auch, gleichwie Vry und Cotterau, als damit identisch betrachten. Bei der Analyse desselben haben wir darin 24,337 Procent Kohlenstoff und 2,758 Procent Wasserstoff gefunden. Ausserdem haben wir gefunden, dass 100 Theile Stärke bei 3 Versuchen 177,5, 179,3 und 179,5 Theile von dem explodirenden Körper geben. Das Mittel davon ist 178,8. Ist nun die Stärke nach der Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$ zusammengesetzt, und geht sie durch die angeführte Behandlung in $C^{12}H^{7}O^{7} + 3\ddot{\ddot{N}}$ über, so muss die Gewichtsvermehrung = 78,9 betragen, was mit dem gefundenen Resultat, so genau wie möglich übereinstimmt.

Allerdings entsteht noch dadurch eine Frage, dass bei diesem Processe mehrere Körper gebildet werden können, welche 1, 2 und 3 Atome Salpetersäure enthalten; aber da wir vor der Hand kein Mittel in Händen haben, durch welches sie von einander getrennt werden können, so glaube ich, dass noch keine andere Verbindung als zuverlässig bekannt und bestimmt angesehen werden kann, wie die, welche die grösste Quantität von Salpetersäure, nämlich $3\ddot{\ddot{N}}$ enthält.

Nitrosaccharin. Die früher von mir und Staaf[1]) bemerkte explo-

1) Berzelius Jahresb. XXVII, 289.

dirende Verbindung, welche beim Behandeln des Rohrzuckers mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten wird, ist von Schönbein[1]) genauer beschrieben worden. Dieses *Nitrosaccharin* ist klebrig, farblos, geruchlos, und hat einen bitteren Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, aber es löst sich in siedendem, und diese Lösung bleibt beim Erkalten klar. Wird diese Lösung mit Indigolösung und dann mit Schwefelsäure versetzt, so wird die blaue Farbe zerstört. Sie färbt mit Jodkalium vermischten Kleister blau, scheidet Jod aus Jodkalium ab, und verwandelt Kaliumeisencyanür in Kaliumeisencyanid. Verdunstet man die Lösung bis zur Trockne, so löst sich der Rückstand nachher grösstentheils in Wasser wieder auf. Von Alkohol, Aether und fetten Oelen wird das Nitrosaccharin aufgelöst. Wird dieser Körper erhitzt, so geht zuerst Wasser weg, darauf entwickeln sich in höherer Temperatur rothbraune Dämpfe von salpetriger Säure, und in noch höherer Temperatur explodirt derselbe. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn langsam unter Entwickelung eines sauren Geruchs auf, und wird die Lösung dann mit Wasser verdünnt, so entsteht kein Niederschlag, aber es wird Stickoxyd freigemacht. Concentrirte Salpetersäure löst ihn leicht auf, selbst in der Kälte, und durch Wasser wird er daraus wieder abgeschieden. In der Wärme entwickelt diese Lösung salpetrige Säure. Kali löst ihn in der Kälte nicht auf, aber in der Wärme löst es ihn in grosser Menge, und die Lösung nimmt eine rothbraune Farbe an.

Sobrero[2]) hat diese Verbindung analysirt, aber er hat darüber nichts anderes angegeben, als dass

1) Poggend. Ann. LXX, 100.
2) Comptes rend. XXIV, 249.

ihre Zusammensetzung durch die Formel $C^{12}H^{9}O^{9} + 2\ddot{\ddot{N}}$ ausgedrückt werde.

Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure auf Milchzucker.

Nach zwei von mir und von Staaf[1]) ausgeführten Analysen der explodirenden Verbindung, welche durch die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Milchzucker hervorgebracht wird, und wobei wir darin fanden:

Kohlenstoff	24,445	24,432
Wasserstoff	2,571	2,460,

will es scheinen, wie wenn dieselbe der analog sei, welche durch eine ähnliche Behandlung der Stärke erhalten wird, so dass sie also salpetersaures Lignin ist. Diese beiden Körper sind einander sehr ähnlich.

Nitromannit.

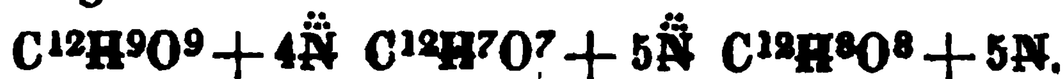
Die Verbindung, welche durch Behandlung von Mannazucker mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten wird, und welche bis auf Weiteres *Nitromannit* genannt werden mag, ist von mir und Staaf[2]), so wie von Domente und Menard[3]), aber mit verschiedenen Resultaten analysirt worden:

	Svanberg und Staaf		Domente und Menard	
	a	b	a	b
Kohlenstoff	19,845	19,007	17,3	17,1
Wasserstoff	2,054	2,163	1,8	1,9
Stickstoff	—	—	17,5	17,0.

Unsere Analyse stimmt mit der Formel $C^{12}H^{9}O^{9} + 4\ddot{\ddot{N}}$ überein, und die der französischen Chemiker entweder mit $C^{12}H^{7}O^{7} + 5\ddot{\ddot{N}}$, welche Formel von diesen angenommen worden ist, oder mit $C^{12}H^{8}O^{8} + 5\ddot{\ddot{N}}$, welche Formel von mir nach ihren Resultaten berechnet worden ist. Ich will hier die nach den Formeln

1) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förhandl. IV, 171.
2) Daselbst, p. 172.
3) Compt. rend. XXV, 390.

berechneten Zahlen anführen und damit die genauere Erforschung des Verhaltens der Zukunft anheimstellen:



$$C^{12}H^{9}O^{9} + 4\ddot{N} \quad C^{12}H^{7}O^{7} + 5\ddot{N} \quad C^{12}H^{8}O^{8} + 5\ddot{N}.$$

Kohlenstoff	19,54	17,80	17,42
Wasserstoff	2,43	1,72	1,93
Stickstoff	15,18	17,29	16,91
Sauerstoff	62,85	63,19	63,74.

Sobrero[1]) gibt von dem Nitromannit an, dass es durch einen Schlag gewaltsam explodirt, und dass dieser Körper brauchbar zu werden scheine, um dadurch das knallsaure Quecksilberoxyd in den Zündhütchen zu ersetzen. Nach eigner Erfahrung und in Folge eines Zufalls, welcher für mich hätte sehr gefährlich werden können, kann ich die gewaltsame Explosion dieses Körpers bestätigen.

Nitroglycerin.

Nitroglycerin, ein Körper, welcher durch Behandlung einer syrupdicken Glycerinlösung mit Salpeter-Schwefelsäure hervorgebracht wird, ist von Sobrero[2]), so wie auch von mir und Staaf[3]) beschrieben worden. Es ist ein ölartiger Körper, löst sich in Alkohol und in Aether auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. Von Kali wird er angegriffen und, wiewohl sehr schwierig, aufgelöst.

Nitroglycyrrhizin.

Durch Behandlung von Lakritzzucker mit Salpeter-Schwefelsäure haben ich und Staaf[4]) ein Nitroglycyrrhizin erhalten, aber ohne dasselbe genauer zu untersuchen.

Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure auf verschiedene Körper.

Im Zusammenhang mit dem Vorhergehenden habe ich hier einige Versuche zu erwähnen, welche von

1) Comptes rend. XXV, 121.
2) Daselbst, XXIV, 247.
3) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. V, 4.
4) Daselbst, IV, 214.

Cahours[1]) angestellt worden sind, um das Verhalten der Salpeter-Schwefelsäure zu gewissen anderen Körpern zu studiren. Bis jetzt hat er jedoch nur allgemeine Resultate darüber angegeben, aber nicht die Einzelheiten davon specieller mitgetheilt, so dass ich wahrscheinlich Gelegenheit bekommen werde, im nächsten Jahresberichte auf die von ihm vollendetere Arbeit wieder zurückzukommen. Aber da er doch schon eine Reihe von neuen Erscheinungen vorgelegt hat und die Arbeit ohne Zweifel interessant zu werden scheint, so glaube ich doch nicht versäumen zu dürfen, das Wenige was er bis jetzt bekannt gemacht hat, mitzutheilen.

Auf spirsaures Methyloxyd. Tropft man spirsaures (salicylsaures) Methyloxyd in kalte Salpeter-Schwefelsäure, so bekommt man eine orangegelbe, völlig durchsichtige Flüssigkeit, woraus, wenn man sie mit ihrem 10fachen Volum Wasser verdünnt, ein hellgelber, schwerer Körper niederfällt, der sich selbst in warmem Wasser nur höchst schwierig auflöst, aber dagegen leichter in Alkohol und in Aether, und welcher aus diesen Lösungen in sehr blassgelben, krystallinischen Schuppen krystallisirt erhalten wird. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C^{16}H^{6}O^{4} + 2\ddot{\ddot{N}}$, welche jedoch von Cahours mit $C^{16}\left.\begin{matrix}H^{6}\\ \ddot{\ddot{N}}^{2}\end{matrix}\right\}O^{6}$ gegeben wird, indem er ihn als ein spirsaures Methyloxyd betrachtet, worin 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 2 Aequivalente Untersalpetersäure ausgewechselt worden sind. Lässt man die Salpeter-Schwefelsäure längere Zeit darauf einwirken, so bekommt man eine andere Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel

1) Compt. rend. XXIV, 553.

$C^{16}H^5O^3 + 3\ddot{N}$ ausgedrückt wird. Kaustisches Kali zersetzt diese beiden Producte, und man erhält dabei einen mit der Pikrinsalpetersäure isomerischen Körper, der sich aber in seinen Eigenschaften vollkommen davon unterscheidet.

Auf Anisinsäure.

Wird die mit dem spirsauren Methyloxyd metamerische Anisinsäure mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt, so bekommt man eine Säure $= C^{16}H^5O^3 + 3\ddot{N}$, welche mit Kali und mit Ammoniak sehr schöne Salze bildet. Salpetersäure allein bringt durch ihre Einwirkung auf die Anisinsäure nur Indigsalpetersäure hervor.

Auf Benzoësäure.

Bei der Behandlung von Benzoësäure mit der 12 bis 15fachen Gewichtsmenge Salpeter-Schwefelsäure in gelinder Wärme hat Cahours einen krystallinischen Körper bekommen, welcher nach der Formel $C^{14}H^4O^2 + 2\ddot{N}$ zusammengesetzt ist. Die bereits schon bekannte Benzoësalpetersäure ist bekanntlich $= C^{14}H^4O^2 + H\ddot{N}$.

Auf Cuminsäure.

Cuminsäure bringt bei der Behandlung mit rauchender Salpeter-Schwefelsäure einen nach der Formel $C^{20}H^{11}O^3 + \ddot{N}$ zusammengesetzten Körper hervor, während dagegen Salpeter-Schwefelsäure damit ein Product gibt, welches nach der Formel $C^{20}H^{10}O^2 + 2\ddot{N}$ zusammengesetzt ist.

Auf Spirsäure.

Wird Spirsäure (Salicylsäure) in der Kälte mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt, so erhält man Indigosalpetersäure (Nitrosalicylsäure); erhöht man dabei die Temperatur, so tritt eine heftige Einwirkung ein, und man erhält dann Pikrinsalpetersäure (Nitrophenissäure), unter Entwickelung von Kohlensäure.

Auf Benzoen.

Behandelt man Benzoen (Berzelius' Toluin) mit Salpeter-Schwefelsäure, so bekommt man nach eini-

gen Minuten einen Körper, welcher nach der Formel $C^{14}H^{6}N^{2}O^{8}$ zusammengesetzt ist, und welchen schon Deville durch Behandlung des Benzoens mit blosser Salpetersäure hervorbrachte, wozu aber ein anhaltendes Kochen erforderlich war.

Auf Oenol. Bei der Behandlung von Oenol (Mesitylen) mit Salpeter-Schwefelsäure wird fast augenblicklich ein krystallinischer Körper hervorgebracht, der in gelinder Wärme sublimirt werden kann und dann feine weisse Nadeln bildet. Die Zusammensetzung desselben kann durch die Formel $C^{6}H^{5}NO^{4}$ vorgestellt werden.

Cahours ist der Ansicht, dass alle angeführten Producte Untersalpetersäure, $\dddot{N}$, enthalten, und er glaubt diese Ansicht durch die Zusammensetzung der beiden zuletzt angeführten Körper unterstützen zu können, indem sie nicht so viel Sauerstoff enthalten, als zur Bildung von Salpetersäure erforderlich ist. In Uebereinstimmung mit den Substitutions-Ansichten erklärt er dann den chemischen Process ihrer Bildung als darin bestehend, dass 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent $\dddot{N}$ ausgewechselt wird. Dabei entsteht jedoch die Frage: welche Beweise sind vorhanden, dass sie nicht $\ddot{N}$ enthalten? Aber Vermuthungen darüber haben keinen Werth, so lange uns diese Körper in Rücksicht auf ihre Eigenschaften und Metamorphosen-Producte unbekannt sind.

Auf Cumen. Zuletzt theilt Cahours mit, dass er durch Behandlung des Cumins mit rauchender Salpetersäure einen Körper erhalten habe, welchen er *Nitrocumen* nennt, während durch Behandlung desselben mit Salpeter-Schwefelsäure ein anderer Körper gebildet werde, welchen er *Binitrocumen* nennt. Und durch

Behandlung dieser beiden Producte mit Schwefelammonium hat er zwei neue Basen dargestellt, welche er *Cumin* und *Nitrocumin* nennt, von denen die letztere mit Säuren salzartige Verbindungen gibt, welche krystallisiren. Cumin und Nitrocumin.

Zufolge der Formel $C^{27}H^{27}O^4$, welche Bromeis für die Cocinsäure angegeben hat, würde diese Säure in der von Dumas für einen Theil der fetten Säuren aufgestellten Reihe zwischen die Myristinsäure und Laurostearinsäure zu stehen kommen, und ausserdem zufolge Dumas' Beobachtung, nach welcher der Schmelzpunkt um 5—6 Grad niedriger ist für jede 2 Atome C^2H^2, welche darin enthalten sind, einen um 14° niedrigeren Schmelzpunkt haben, als für sie beobachtet ist. Saint-Evre [1]) hat diese Abweichung bemerkt und desshalb eine genaue Untersuchung darüber ausgeführt. Er hat dabei gezeigt, dass man bis jetzt noch kein reines Product dargestellt und untersucht hatte. Durch Umkrystallisirungen der Säuren aus Alkohol, welche bei der Verseifung der Cocosnussbutter und nachheriger Abscheidung erhalten werden, konnte er keine Oel-freie, reine Cocinsäure erhalten. Aber als er dann die auf diese Weise schon theilweise gereinigte Säure in Bleisalz verwandelte, aus diesem das ölsaure Bleioxyd mit Aether auszog, das ungelöst gebliebene cocinsaure Bleioxyd in der Wärme mit Weinsäure zersetzte, und die dabei abgeschiedenen fetten Säuren mit Alkohol umkrystallisirte, so bekam er reine Cocinsäure, aber in so geringer Menge, dass sie nicht mehr als 7—8 Theile von 600 Th. Cocosnussbutter betrug. *Fette.* Cocinsäure

Die Cocinsäure krystallisirt aus ihrer Lösung in

---

1). Ann. de Ch. et de Phys. XX, 91.

Alkohol beim Erkalten in farblosen, sternförmig zusammen gruppirten Nadeln. Sie schmilzt bei + 34,°7 und ist geruchlos. Schmilzt man sie längere Zeit und stellt man sie dann in einen luftleeren Raum, so erstarrt sie zu einer farblosen, harten, spröden Masse. Sie ist flüchtig, wiewohl nur in einem Strom von einem anderen Gase. Ihre Zusammensetzung ist $C^{22}H^{21}O^{5} + \dot{H}$ und das berechnete Atomgewicht = 2214,62.

	Gefunden			Berechnet
C^{22}	70,97	70,88	70,90	70,96
H^{22}	11,88	11,88	11,89	11,82
O^{4}	17,15	17,24	17,11	17,20.

Diese Formel ist durch die Analyse von *cocinsaurem Aethyloxyd* bestätigt worden. Diese Aetherart wird leicht gebildet, wenn man Salzsäuregas in eine warme Lösung von Cocinsäure in Alkohol einleitet, indem sich dabei der Aether abscheidet, welcher dann gewaschen wird, zuerst mit reinem und darauf mit ammoniakalischem Wasser, und darauf trocknet man ihn über Chlorcalcium. Er bildet eine schwach gelbe Flüssigkeit, die nach Aepfel riecht und einen süssen Geschmack hat. Seine Zusammensetzung ist = $C^{4}H^{5}O + C^{22}H^{21}O^{5}$.

	Gefunden		Berechnet
C^{26}	73,15	72,83	72,86
H^{26}	12,22	12,18	12,14
O^{4}	14,63	14,99	14,97.

Cocinsaures Silberoxyd wird durch doppelte Zersetzung bereitet. Es löst sich leicht in Aether auf aber wenig in Alkohol, bildet beim Niederschlagen weisse, schneeähnliche Flocken, und schmilzt bei + 55°. Die Zusammensetzung ist = $C^{22}H^{21}O^{5} + \dot{A}g$, wie aus der folgenden Analyse zu ersehen ist:

	Gefunden	Berechnet
C^{22}	44,85	45,04
H^{21}	7,29	7,17
O^{4}	11,27	10,93
Ag	36,59	36,86.

Bei zwei anderen Analysen fiel der Gehalt an Silberoxyd zu 36,66 und 36,77 Procent aus, wovon das Mittel = 36,673 ist, was für die Säure ein Atomgewicht von 2230,7 gibt, was nahe mit dem theoretischen übereinstimmt.

Cocinon.

Durch Destillation von cocinsaurem Kalk hat Saint-Evre ein *Cocinon* darzustellen versucht. Er bekam dabei eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, welche durch Kochen zersetzt zu werden schien. Die Analyse stimmte einigermaassen mit der Formel $C^{21}H^{21}O$ überein:

	Gefunden	Berechnet
C^{21}	79,73	80,12
H^{21}	12,90	13,54
O	7,37	6,34.

Säure des Ricinusöls.

Das *Ricinusöl* ist von mehreren Chemikern zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht worden. Ich will zunächst die Resultate anführen, zu welchen Saalmüller [1]) unter der Leitung von Will gekommen ist, weil dieser Chemiker die ausführlichste Untersuchung damit ausgeführt hat.

Verseift man das Ricinusöl mit einem fixen Alkali und scheidet man darauf die fetten Säuren durch Salzsäure ab, so setzt sich aus dieser ein fester Körper ab, wenn man sie in einer niedrigeren Temperatur stehen lässt. Durch Umkrystallisation mit Alkohol wird dann die feste fette Säure erhalten, welche Bussy

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 108.

und Lecanu *Margaritinsäure* nennen, und welche bei + 74° schmilzt. Saalmüller hat gefunden, dass verschiedene Sorten von Ricinusöl ungleiche, aber immer nur geringe Quantitäten von dieser fetten Säure liefern, und dass die bei verschiedenen Bereitungen erhaltene Säure eine sehr verschiedene Zusammensetzung ergeben habe. Bei einer Bereitung war diese fast völlig gleich mit der der Talgsäure, während sie ein anderes Mal mit der der Palmitinsäure übereinstimmte. Der Schmelzpunkt der Palmitinsäure ist jedoch bedeutend niedriger, nämlich = 60 bis 62°.

Der von den vorhin angeführten Säuren befreite Theil der fetten Säuren aus dem Ricinusöl wurde mit Baryt verbunden, das Barytsalz durch wiederholte Umkrystallisationen mit Alkohol gereinigt und darauf mit Salzsäure zersetzt, wobei dann reine Ricinölsäure erhalten wurde. Diese Säure bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine syrupdicke hellgelbe, geruchlose Flüssigkeit, welche stark und unangenehm schmeckt, bei + 15° ein specif. Gewicht von 0,940 hat, und bei — 6 bis 10° erstarrt. Von Aether und Alkohol wird sie mit grösster Leichtigkeit aufgelöst, und wird die Lösung in Alkohol mit kohlensauren Alkalien behandelt, so wird aus diesen Kohlensäure ausgetrieben. Bei gewöhnlicher Temperatur soll sie keinen Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. Durch trockne Destillation wird sie zersetzt, aber unter den Destillations-Producten befindet sich keine Fettsäure. Saalmüller berechnet dafür die Formel $C^{38}H^{35}O^{5} + \dot{H}$ nach den folgenden Resultaten seiner Analysen:

	Gefunden			Berechnet
C^{38}	73,06	73,16	73,45	73,08
H^{36}	11,68	11,59	11,51	11,54
O^{6}	15,26	15,25	15,04	15,38

Beim Erhitzen mit Bleioxyd verlor dieses Hydrat der Ricinusölsäure bei zwei Versuchen 3,6 und 2,9 Procent Wasser. Die nach der Formel $C^{38}H^{35}O^{5}$ berechnete wasserfreie Säure würde dann in Procenten enthalten:

C^{38}	75,25
H^{35}	11,55
O^{5}	13,20.

Fast alle ricinölsauren Salze sind krystallisirbar und in Spiritus auflöslich. Der grössere Theil davon löst sich auch in Aether auf. Sie sollen aus der Luft keinen Sauerstoff aufnehmen.

Das *Barytsalz* schiesst aus seiner Lösung in Alkohol in weissen, hart anzufühlenden Blättern an. Die Zusammensetzung ist zu $\dot{B}a\,C^{38}H^{35}O^{5}$ berechnet worden nach den folgenden Resultaten von Analysen:

	Gefunden				Berechnet
C^{38}	59,93	59,67	59,60	60,03	60,06
H^{35}	9,32	9,33	9,60	9,26	9,24
O^{5}	10,52	10,67	10,55	10,60	10,47
$\dot{B}a$	20,23	20,33	20,25	—	20,23.

Die Bereitung eines Silbersalzes von constanter Zusammensetzung soll nach Saalmüller nicht glücken, denn wenn man versucht, den käsigen Niederschlag, welchen ricinölsaures Ammoniumoxyd in salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt, so löst sich nur ein geringer Theil auf, während der grössere Theil davon in Folge einer stattgefundenen Reduction schwarz gefärbt ungelöst zurückbleibt. Bei der Analyse eines Niederschlags, zu dessen Bereitung das angewandte ricinölsaure Ammoniumoxyd mit vielem freien Ammoniak versetzt worden war, wurde folgendes Resultat erhalten:

	Gefunden			Berechnet
C^{58}	54,01	53,76	54,31	54,41
H^{55}	8,42	8,32	8,68	8,37
O^{5}	—	—	—	9,54
Ȧg	27,49	27,49	—	27,68.

Im Uebrigen hat Saalmüller die Salze dieser Säure mit Strontian, Talkerde und Zinkoxyd in so weit analysirt, dass er darin die Quantität der Basen bestimmte. Die Salze von Kalk und Bleioxyd wurden vollständig analysirt. Ricinölsaures Aethyloxyd wurde auf die Weise bereitet, dass er Salzsäuregas in eine Lösung der Ricinölsäure in absolutem Alkohol leitete, und die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnte, wobei es sich abschied. Es ist eine weingelbe, ölartige Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Es ist ebenfalls analysirt worden.

Saalmüller hat ferner das Verhalten des Ricinusöls und der Ricinusölsäure gegen schweflige Säure untersucht. Nach Boudet würden sie sich durch schweflige Säure gleichwie durch salpetrige Säure in feste Körper verwandeln. Aber Saalmüller hat gefunden, dass dieses nicht der Fall ist und dass sie mehrere Wochen lang auf einander einwirken können, ohne dass sich ein fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur daraus absetzt. Durch die Analyse des Barytsalzes, welches aus einer auf diese Weise mit schwefliger Säure behandelten Ricinölsäure bereitet worden war, hat er ausserdem gefunden, dass es eben so zusammengesetzt war, wie das oben angeführte.

Der *ricinölsaure Baryt* ist auch von mir und von Kolmodin [1]) analysirt worden. Das Salz dazu wurde

1) Öfvers. af K. V. Akad. Förhandl. IV, 124.

fast nach derselben Methode bereitet, welche Saalmüller anwandte. Nach 5—9 Umkrystallisationen mit Alkohol haben wir darin einen Gehalt an 20,8 bis 20,78 Proc. Baryt gefunden. Die Analyse ergab dabei ferner die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C^{56}	58,776	59,157
H^{55}	8,964	9,009
O^{5}	11,480	10,937
Ba	20,780	20,897,

woraus folgt, dass die wasserfreie Säure folgende procentische Zusammensetzung hat:

C^{56}	74,784
H^{55}	11,389
O^{5}	13,827.

Die Formel für die Säure würde demnach — $C^{56}H^{55}O^{5}$ sein, welche 2 Atome Kohlenstoff und 3H weniger enthält, wie die, welche Saalmüller berechnet hat, aber dafür dieselbe Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen umfasst, wie die von Gottlieb für die Oelsäure bestimmte Formel. Ohne dem Gewichtsverlust, welcher beim Kochen der Säure mit Bleioxyd erhalten wird, ein grosses Stimmrecht einzuräumen, so halte ich mich doch für verpflichtet anzuführen, dass der nach Saalmüllers Formel berechnete Wasserverlust = 2,885 Procent sein muss, und dass er nach meiner Formel 3,015 ausmacht, welche letztere Zahl sich weit mehr den Zahlen nähert, welche Saalmüller gefunden hat. Gibt man sich die Mühe, nach beiden Formeln die Zusammensetzung des ricinölsauren Aethyloxyds zu berechnen, so wird man ebenfalls erkennen, dass die Abweichungen von den bei der Analyse gefundenen nach meiner Formel nicht grösser sind, wie nach der von Saalmüller. Die

Frage über die atomistische Zusammensetzung der Ricinölsäure scheint also noch unentschieden zu seyn und durch neue Untersuchungen erforscht werden zu müssen.

Palmin und Palminsäure.

In Bezug auf **Boudet's** Angabe, dass Ricinusöl beim Behandeln mit einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure ein festes Fett hervorbringt, welches *Palmin* genannt worden ist, und welches bei der Verseifung die Bildung einer anderen Säure, der *Palminsäure*, veranlasst, hat **Playfair** [1]) diese Producte untersucht.

Werden die nach dem Verseifen des Ricinusöls durch Salzsäure abgeschiedenen fetten Säuren mit salpetriger Säure behandelt, so erhält man ein festes, blass wachsgelb gefärbtes Fett, welches durch wiederholte Umkrystallisationen mit Alkohol einen Schmelzpunkt von $+45^0$ bis $45,^{0}5$ bekommt. In dem Alkohol bleibt ein gelbes Oel aufgelöst, welches durch Kali eine rothe Farbe annimmt.

Die so bereitete Palminsäure ist krystallinisch. Nach dem Schmelzen erstarrt sie zu sternförmig krystallinischen Massen. Ihre procentische Zusammensetzung wurde gefunden:

Kohlenstoff	73,89	73,61
Wasserstoff	11,86	11,84
Sauerstoff	14,25	14,55

Die Analyse des Silbersalzes dieser Säure, wobei der Gehalt an Silber durch drei Bestimmungen zu 27,26, 27,14 und 26,69 oder nach einer Mittelzahl = 27,36 gefunden wurde, ergab für die Säure ein Atomgewicht von 3486. Das Silbersalz bestand in 100 Theilen aus:

1) Philos. Magaz. XXIX, 475.

	Gefunden			Berechnet
C^{54}	51,64	52,66	52,64	52,05
H^{32}	8,52	8,23	8,12	8,16
O^{6}	12,48	11,75	11,88	12,26
Ag	27,36	27,36	27,36	27,53

Durch Verseifung des Palmins erhielt Playfair eine fette Säure, deren Schmelzpunkt = 43°,8 war. Die darin vorhandene Säure wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus

Kohlenstoff	71,68	71,26	71,65
Wasserstoff	11,53	11,44	11,52
Sauerstoff	16,79	17,30	16,83

woraus Playfair zwar den Schluss zieht, dass die Säure durch die Verseifung in ihrer Zusammensetzung etwas verändert worden sei; aber da man schwerlich annehmen kann, dass sie durch die Umkrystallisirungen mit Alkohol völlig von den im Ricinusöl vorhandenen schwerer schmelzbaren Säuren befreit worden sein konnte, und da ausserdem, wie sich nach Saalmüller's Beobachtungen wohl vermuthen lässt, das Silbersalz vielleicht weniger zweckmässig für die Bestimmung des Atomgewichts dieser Säure hat sein können, so halte ich die Formel $C^{54}H^{32}O^{5} + \dot{H}$, mit welcher Playfair die Palminsäure repräsentiren zu können glaubt, noch für sehr unentschieden.

Inzwischen hat Playfair auch die palminsaure Baryterde untersucht, und dafür die folgende procentische Zusammensetzung gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C^{54}	58,04	57,86
H^{32}	9,08	9,09
O^{5}	11,35	11,42
$\dot{B}a$	21,45	21,71,

also nicht sehr verschieden von dem von mir und

Kolmodin untersuchten ricinölsauren Baryt, wiewohl wir sehr verschiedene Sättigungsformeln gefunden haben.

Wird Salzsäuregas in eine Lösung der Palminsäure in Alkohol eingeleitet und dann Wasser zugesetzt, so schiesst daraus beim Erkalten palminsaures Aethyloxyd an. Dasselbe schmilzt bei $+16^{\circ},1$. Playfair hat es analysirt, und er berechnet nach den erhaltenen Resultaten dafür die Formel $C^4H^5O + C^{34}H^{32}O^5$.

Playfair hat endlich das Palmin analysirt. Es wurde aus Ricinusöl auf die Weise bereitet, dass er dasselbe mit verdünnter Untersalpetersäure behandelte und dann das gebildete feste Fett mehrere Male mit Alkohol umkrystallisirte. Es schmilzt bei $+6^{\circ},1$, und es besteht aus 1 Atom Lipyloxyd und 1 Atom Palminsäure.

Behensäure. Strecker[1]) hat die von Völcker[2]) mit der Behensäure ausgeführten Analysen berechnet und dadurch gezeigt, dass die Zusammensetzung sowohl der Säure als auch des Barytsalzes besser mit der für die Säure angenommenen Formel $= C^{44}H^{43}O^3 + \dot{H}$ übereinstimmt, als mit der Formel $C^{42}H^{41}O^3 + \dot{H}$, mit welcher Völcker die Zusammensetzung derselben ausdrücken zu können glaubt.

Oenanthsäure. Sitinsäure. Berzelius[3]) hat vorgeschlagen, den Namen für die von Liebig und Pelouze entdeckte Oenanthsäure in *Sitinsäure* umzuändern, abgeleitet von Oleum siticum, d. h. Fuselöl des Branntweins. Diese Säure war von Berzelius eine Zeitlang oenanthylige Säure

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 346.
2) Jahresbericht, XXVII, 429.
3) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. IV, 3.

genannt worden, während dafür die von Laurent entdeckte Azoleinsäure den Namen Oenanthylsäure bekam. Da jedoch jene Säure nicht durch Oxydationsmittel zu dieser Azoleinsäure oxydirt werden konnte, so zeigte sich darin ein Beweis, dass diese Säuren keine Oxydationsgrade von einerlei Radical sind. Wird die Sitinsäure mit Salpetersäure behandelt, so erhält man eine neue Säure, welche sich, wenn man die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, in Gestalt eines leichten, pulverförmigen Körpers abscheidet.

Als Berzelius Schwefelsäure, Glycerin und Sitinsäure mit einander vermischte, so erhielt er eine mit der Sitinsäure gepaarte Schwefelsäure, die sich beim Verdünnen mit Wasser abschied und dann auf der Oberfläche schwamm. Sie ist unlöslich in Schwefelsäure-haltigem Wasser, aber auflöslich in reinem Wasser und bildet mit Kalkerde ein leicht zerfliessendes Salz.

Aboleinsäure.

Berzelius schlägt ferner vor, Laurents Azoleinsäure *Aboleinsäure* zu nennen.

Altes Wachs.

Bei der Untersuchung eines sehr alten Fetts, welches in einer antiken Lampe gefunden worden war, fand Braconnot[1]) dass es hauptsächlich die Bestandtheile des Bienenwachses enthielt und ausserdem eine eigenthümliche, wahrscheinlich daraus auf Kosten der Luft gebildete neue Säure, welche er *Ceranthinsäure* nennt. Sie schmilzt bei + 51°, löst sich leicht in Alkohol und setzt sich aus dieser Lösung beim freiwilligen Verdunsten in kleinen körnigen Krystallen wieder ab. Vom Kali und Ammoniak wird sie leicht aufgelöst und die Salze damit krystallisiren.

Cerantbinsäure.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 484.

Einwirkung des Schwefels auf Oele.

Anderson [1]) hat eine Untersuchung über die Einwirkung des Schwefels auf gewisse Oele angefangen, worüber uns bisher wenig bekannt war, ungeachtet der Schwefelbalsam schon lange Zeit als Heilmittel angewandt worden ist. Wird das Oel mit Schwefel erhitzt, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Schwefelwasserstoff. Diese Entwicklung geschieht nicht mit reiner Stearinsäure, aber dagegen mit reiner Oelsäure. Bei der Destillation wird nicht der Geruch nach Acrolein entwickelt, auch wird dabei keine Fettsäure gebildet. Das Destillat besitzt einen höchst widrigen Lauchgeruch und eine dunkle Farbe. Bei der Rectification geht zuerst Schwefelwasserstoff weg und die ersten Tropfen des Destillats sind farblos, worauf sie aber allmälig dunkler werden. Beim Erkalten setzt sich ein fester Körper daraus ab, der durch Umkrystallisiren mit Alkohol vollkommen weiss wurde, und welcher, wenn zu dem Kochen des Schwefels völlig reine Oelsäure angewandt worden war, Margarinsäure = $C^{34}H^{33}O^{3} + \dot{H}$ war, deren Natur von Anderson sowohl durch die Analyse derselben als auch ihrer Aethyloxyd-Verbindung bestimmt wurde. Laurent hatte allerdings schon früher gezeigt, dass Margarinsäure gebildet wird, wenn man Oelsäure mit Salpetersäure behandelt, ein Verhalten, welches sich leicht dadurch erklären lässt, dass die Oelsäure, welche $= C^{36}H^{33}O^{3} + \dot{H}$ ist, 2 Atome Kohlenstoff verliert, welche durch die Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt werden. Das Verhalten bei ihrer Bildung durch Einwirkung des Schwefels auf Oelsäure ist jedoch von ganz an-

1) Transact. of the Royal Society of Edinb. XVI, pt. 3, p. 363. — Phil. Mag. XXXI, 161.

derer Art, um so mehr, da sich eine grosse Menge von Schwefelwasserstoff während der ganzen Operation entwickelt. Inzwischen sind noch nicht alle Umstände bei diesem Process so genügend bekannt, um die Bildung der Margarinsäure erklären zu können. Ausserdem scheint die Quantität der gebildeten Margarinsäure keine constante zu seyn, sondern nach der Schnelligkeit, mit welcher die Destillation geschieht, zu variiren, und im Allgemeinen bei einer langsameren Einwirkung am grössten zu seyn.

Das mit der Margarinsäure überdestillirte Oel ist jedoch das reichlichste Product und liefert bei der Rectification einen Körper, der im Anfange farblos ist und bei + 71° kocht, welcher Siedepunkt jedoch dann allmählig höher wird. Bei der Analyse dieses Oels hat Anderson zwar gefunden, dass die relativen Quantitäten zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff immer dieselben sind, dass aber der Gehalt an Kohlenstoff sehr variirt und grösser wird in dem Maasse, wie der Siedepunkt steigt. Das Destillat enthält immer Schwefel. Da eine Lösung von Sublimat in diesem Destillat einen reichlichen weissen und eine Lösung von Platinchlorid einen gelben Niederschlag hervorbringt, so studirte Anderson zunächst diese Niederschläge. In der Lösung des Oels in Alkohol bringen salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd nur eine geringe Trübung hervor und beim Aufkochen wird Schwefelsilber oder Schwefelblei niedergeschlagen.

Die *Quecksilberverbindung* wird am besten auf die Weise erhalten, dass man die Lösung des Oels in Alkohol mit einer Lösung von Sublimat in Alkohol versetzt. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen, mit Aether ausgewaschen, und mit vielem Alkohol gekocht, worin

er sich einem Theil nach auflöst, und beim Erkalten setzt sich die Verbindung vollkommen rein daraus ab. Sie ist nun ein weisses krystallinisches Pulver, welches einen schönen Perlmutterglanz besitzt, und welches sich unter einem Mikroscope aus sechsseitigen Prismen bestehend zeigt. In Wasser ist es unauflöslich und es wird davon nur schwierig befeuchtet. Von Alkohol bedarf es mehrere Hundert Gewichtstheile zur Auflösung, und es setzt sich aus dieser beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Beim Erhitzen wird es zersetzt unter Verbreitung eines eigenthümlichen wiedrigen Geruchs. Steinkohlenöl löst es in reichlicher Menge auf, und es scheidet sich darauf in gefärbtem Zustande daraus wieder ab. Von Terpenthinöl wird es aufgelöst, aber nicht in grösserer Menge wie von Alkohol. Bei der Analyse zeigte es sich zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	14,61	14,46
H^{16}	2,72	2,42
Hg^{4}	60,01	60,32
Cl^{2}	10,67—10,25	10,67
S^{5}	12,48	12,13
	100,49.	100.

Indem Anderson von der Ansicht ausgeht, dass diese Quecksilber-Verbindung der Quecksilber-Verbindung des Schwefelallyls verwandt sey, nimmt er darin die Existenz eines Körpers = $C^{8}H^{8}S^{2}$ an, den er *Schwefelodmyl* nennt, wonach die rationelle Formel für diese Verbindung = $(C^{8}H^{8}S^{2} + 2HgCl) + (C^{8}H^{8}S^{2} + HgS)$ wird. Diese Formel unterscheidet sich von der der Allylverbindung = $(C^{6}H^{5}Cl + 2HgCl) + (C^{6}H^{5}S + 2HgS)$ dadurch, dass die in Rede stehende Verbindung nicht Chlorodmyl sondern Schwe-

felodmyl enthält, verbunden mit dem Quecksilberchlorid, und in dem zweiten Gliede nicht mit Quecksilbersulfid sondern mit Quecksilbersulfuret. Diese Differenzen könnten wohl dadurch abgeholfen werden, wenn man die Formel umsetzen und für Odmyl die Zusammensetzung C^4H^4S annehmen wollte, wo dann diese Quecksilberverbindung mit der Formel $(3C^4H^4S + 2HgS) + (C^4H^4Cl + HgCl)$ repräsentirt werden kann, aber da kaustisches Kali aus der Verbindung augenblicklich gelbes Quecksilberoxyd aber nicht schwarzes Quecksilberoxydul abscheidet, so scheint hierin ein redender Beweis zu liegen, dass diese letztere Formel nicht die richtige ist.

Leitet man Schwefelwasserstoff durch die in Wasser suspendirte Quecksilberverbindung, so wird sie sogleich schwarz, indem sie einen eigenthümlichen Geruch annimmt, und bei der Destillation geht dann ein Oel über, welches auf Wasser schwimmt. Dieses Oel ist durchsichtig, farblos, und zeigt einen ähnlichen Geruch, wie gewisse Umbelliferen beim Zerquetschen. Wird es in Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so erhält man einen weissen, in warmem Alkohol auflöslichen Niederschlag, welcher beim Erkalten daraus eben so, wie die ursprüngliche Quecksilberverbindung auskrystallisirt. Mit Platinchlorid wird ein gelber Niederschlag erhalten. Das Oel scheint $= C^8H^8S^2$ zu seyn, aber es hat wegen Mangel an Material nicht analysirt werden können.

Die *Platinverbindung* wird erhalten, wenn man die Lösung des rohen Oels in Alkohol mit Platinchlorid vermischt. Das flüchtigere Oel gibt dabei einen schwefelgelben Niederschlag, während der von dem weniger flüchtigen Oel orangenfarbig ist. Der Körper ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in

Alkohol und in Aether. Beim Erwärmen wird er schwarz, indem sich ein Oel daraus entwickelt, welches eben so riecht wie das von der Quecksilberverbindung. Mit Schwefelammonium wird er braun, gleichwie dieses unter denselben Umständen mit der Allyl-Verbindung der Fall ist.

Die gelbe Verbindung hat bei der Analyse keine übereinstimmende Resultate gegeben. Der Platingehalt variirte zwischen + 43°,1 und 49,7 Procent. Der erstere Gehalt gab die Verbindung aus dem flüchtigsten Oel, und den zweiten die Verbindung des Oels, welches zwischen + 150° und 200° übergegangen war. Die Verbindung des in dieser höheren Temperatur übergehenden Oels lieferte ziemlich constante Resultate, nämlich 49,0, 49,5 und 49,7 Proc. Platin. Der Platin-Niederschlag von dem flüchtigsten Oel scheint in seiner Zusammensetzung mit der Quecksilber-Verbindung übereinzustimmen. Nach einer einzigen unvollständigen Analyse desselben glaubt Anderson die Zusammensetzung mit der Formel ($C^8H^8S^2$ + PtCl) + ($C^8H^8S^2$ + PtS) ausdrücken zu können.

Das nach der Abscheidung der Quecksilber-Verbindung in dem Alkohol aufgelöst bleibende Oel enthält ebenfalls Schwefel, aber es ist noch nicht weiter studirt worden.

Ausbeute und specifische Gewichte einiger flüchtigen Oele.

Van Hees [1]) hat die Quantitäten der flüchtigen Oele, wie sie bei ihrer Bereitung aus den rohen Materialien gewonnen werden, und die specif. Gewichte derselben bestimmt. Da aber diese Arbeit mehr der pharmaceutischen Technik angehört, so glaube ich derselben hier nur erwähnen zu müssen.

1) Archiv der Pharm. LII, 489.

Das Verhalten des Terpenthinöls gegen Salpetersäure ist aufs Neue von Caillot[1]) studirt worden, nachdem es in den letzteren Zeiten der Gegenstand von mehreren Untersuchungen gewesen ist, wobei Bromeis und Rabourdin die übereinstimmenden oder mit einander isomerischen Terpenthinsäuren entdeckten, gegen deren Isomerie jedoch Berzelius[2]) gewisse Einwendungen gemacht hat. Terpenthinöl mit Salpetersäure.

Verdünnt man Salpetersäure mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser und setzt man dann allmälig Terpenthinöl in kleinen Portionen hinzu, so entwickeln sich viele rothe Dämpfe, gemengt mit Kohlensäure und Cyanwasserstoff, während eine bedeutende Quantität von unverändertem Terpenthinöl überdestillirt. Unterbricht man die Operation, wenn sich die rothen Dämpfe nicht mehr in bedeutender Menge entwickeln, so findet man in der Retorte, worin die Operation ausgeführt wurde, zwei Producte, nämlich ein saures Wasser und eine harzartige Masse.

Beim Verdunsten des sauren Wassers scheidet sich eine orangefarbige pechartige Masse, welche ausser dem schon angeführten Harze zwei eigenthümliche Säuren enthält, von denen die eine in Wasser und in Alkohol unauflöslich ist, während sich die andere sowohl in siedendem Wasser als auch in kaltem Alkohol auflöst. Die erstere von diesen beiden Säuren, welche Caillot in Folge ihrer Isomerie mit Laurents Phtalsäure *Terephtalsäure* nennt, wird erhalten, wenn man die Masse zunächst mit Alkohol und darauf den Rückstand mit Ammoniak behandelt, welches die Säure auszieht. Das Ammoniak- Terephtalsäure.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 27.

2) Jahresb. 1846, S. 601.

salz wird darauf mit Thierkohle und durch wiederholte Umkrystallisirungen gereinigt. Vermischt man dann die Lösung des Salzes mit einer Mineralsäure, so schlägt sich die Säure in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers nieder, welches in Wasser, Alkohol und Aether unauflöslich ist, welches sich aber in Alkalien auflöst und damit völlig neutrale Verbindungen bildet. Die Zusammensetzung dieser Säure ist $= C^8H^2O^3 + \dot{H}$, indem er darin fand:

	Gefunden		Berechnet
C^8	58,04	57,92	57,83
H^3	3,69	3,71	3,61
O^4	38,27	38,37	38,56.

Das berechnete Atomgewicht der wasserfreien Säure ist demnach = 925. Durch Analyse des terephthalsauren Silberoxyds hat Caillot dieses Atomgewicht bei zwei Versuchen = 960 und 935 gefunden.

Wird diese Säure mit Kalkerde erhitzt, so zersetzt sie sich auf die Weise, dass zwei Atome davon vier Atome Kohlensäure und ein Atom Benzol $= C^{12}H^6$ bilden. Erhitzt man die Säure allein, so zersetzt sie sich ebenfalls einem Theil nach in Kohlensäure und in Benzol, aber ein anderer Theil davon wird unverändert sublimirt.

In Folge dieser Bildung von Benzol betrachtet Caillot die Zusammensetzung der wasserfreien Säure $= C^{16}H^4O^6$, und ausserdem nimmt er an, dass sie in ihren neutralen Salzen mit 2 Atomen Basis verbunden sei. Ist es aber wohl richtig, den Destillationsproducten ein solches Stimmrecht einzuräumen? Mit einer wie grossen Zahl würden wir nicht oft in solchen Fällen die schon mit Sicherheit bestimmten Atomgewichte gewisser organischer Körper multipliciren müssen? Denn soll dieses Stimmrecht der Bildung eines

bei der Destillation erhaltenen Körpers znerkannt werden, so sieht man keine Ursache ein, warum nicht auch den anderen Producten ein solches Stimmrecht eingeräumt werden soll. Kann nicht selbst das Benzol, $C^{12}H^{6}$ dadurch gebildet worden sein, dass 2 Atome $C^{6}H^{5}$ durch die Hitze in 1 Atom $C^{12}H^{6}$ umgesetzt wurden? Sehen wir nicht häufig 2 Atome von einem Körper sich so umsetzen, dass sie einen einzigen neuen bilden, oder dass 3 Atome von einer Verbindung die Bildung von 2 Atomen einer andern veranlassen, u. s. w., übereinstimmend mit den einfachen Gesetzen, welche für die Reactionsverhältnisse der Körper auf einander bereits schon dargelegt worden sind?

Die Säure, welche die Terephtalsäure in der orangefarbigen Masse begleitet, und welche mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether mit Leichtigkeit daraus ausgezogen werden kann, besitzt sehr viele Aehnlichkeit mit Benzoësäure, weshalb sie von Caillot auch *Terebenzsäure* genannt worden ist. Beim Erkalten Terebenzsäure.
ihrer Lösung in siedendem Wasser setzt sie sich in weissen glänzenden Nadeln ab, aber nicht in Blättern, wie dieses der Fall ist mit Benzoësäure. Sie schmilzt bei + 169° und also in einer um 50° höheren Temperatur, wie die Benzoësäure. Wiewohl sie darauf erst in einer viel höheren Temperatur kocht, so sublimirt sie sich in einem flachen Gefässe doch schon unter + 100°. Ihre Salze sind denen der Benzoësäure sehr ähnlich, besonders in Betreff ihrer Löslichkeit. Ihre Verbindung mit Aethyloxyd riecht nach Anis und kocht bei + 130°, während die von Benzoësäure erst bei + 209° siedet. Die Zusammensetzung der Terebenzsäure ist $= C^{14}H^{6}O^{3} + \dot{H}$.

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	67,60	67,69	68,29
H^{7}	5,56	5,59	5,68
O^{4}	26,84	26,72	26,03.

Durch die Analyse des Silbersalzes dieser Säure hat Caillot das Atomgewicht derselben im wasserfreien Zustande bei 2 Versuchen = 1485 und 1450 gefunden, während es nach der Rechnung = 1425 seyn würde. Wofern diese Säure in Zukunft nicht als dieselbe erkannt werden sollte, welche E. Kopp[1]) bei der Behandlung von Benzoëharz mit Salpetersäure erhalten zu haben angiebt, und welche Parabenzoësäure genannt worden ist, was ich jedoch für ziemlich wahrscheinlich halte, so würde sie sich von der Benzoësäure nur um 1 Atom H unterscheiden.

Ueberlässt man das saure Wasser, woraus sich die oben angeführte pechähnliche Masse abgeschieden hat, der freiwilligen Verdunstung, so bildet sich nach einiger Zeit eine reichliche Krystallisation von Oxalsäure, wobei sich zugleich sowohl Terpenthinsäure, als auch Terephtalsäure und Terebenzsäure absetzen. Die Mutterlauge davon enthält dann, ausser Resten von diesen Säuren, noch eine Säure, welche *Terechrysinsäure* genannt worden ist. Man erhält sie rein, wenn man die Mutterlauge völlig verdunstet und dann mit kohlensaurem Baryt sättigt, wobei sich die Barytsalze der anderen Säuren abscheiden, während terechrysinsaure und salpetersaure Baryterde in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Wird dann der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt und warm mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so schiesst darauf beim Erkalten terechrysinsaures Bleioxyd in mikros-

Terechrysinsäure.

1) Berzelius' Jahresb. 1847, S. 677.

copischen Krystallen daraus an. Wird dieses Salz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, so erhält man eine orangegelbe unkrystallisirbare Masse, welche sauer, herbe und bitter schmeckt. Bei der Analyse des terechrysinsauren Bleioxyds fand Caillot das Atomgew. der wasserfreien Säure = 865,7 und 850, und für diese Säure die Formel $C^6H^5O^4$, indem er dabei folgende Resultate bekam:

	Gefunden		Berechnet
C^6	52,60	49,81	50,70
H^5	4,55	4,48	4,23
O^4	42,05	45,71	45,07

Das berechnete Atomgewicht ist = 887,5. Die Säure ist nicht flüchtig, sondern sie wird beim Erhitzen zersetzt. Ihre Salze sind gelb oder orangegelb, und dem grösseren Theil nach in Wasser auflöslich. Der Terechrysinsäure-Aether ist eine schleimige, dunkel orangerothe Flüssigkeit, die sich bei der Destillation zersetzt in eine farblose ätherartige Flüssigkeit, in einen ölartigen Körper und in Kohle.

Die harzartige Masse, welche schon im Anfange als ein der Hauptproducte von der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpenthinöl erwähnt wurde, hat ein ungleiches Ansehen, je nachdem die Einwirkung der Salpetersäure kürzere oder längere Zeit fortgesetzt worden war. Im ersteren Falle ist sie rothbraun, weich und grösstentheils in Alkohol löslich; dagegen in dem letzteren Falle gelb, spröde und durch Behandeln mit warmem Alkohol in zwei Theile trennbar. Der hierbei unlösliche Theil ist Terephtalsäure, und der lösliche Theil bildet nach dem Verdunsten eine harzartige Masse, aus welcher Wasser Terebenzsäure auszieht, mit Zurücklassung von drei Harzen.

Das α*Harz* wird durch Behandeln der Masse mit

kaltem Alkohol erhalten, indem es darin unlöslich ist und daher dabei zurückbleibt. Aus warmem Alkohol setzt es sich in Gestalt eines nicht krystallinischen Pulvers ab. Es ist unlöslich in Ammoniak und in Kali-haltigem Wasser, und schmilzt erst über + 100°. Die Zusammensetzung desselben kann mit der Formel $C^{10}H^{6}O^{5}$ ausgedrückt werden, aber Caillot nimmt dafür ein 4 Mal so grosses Atomgewicht an, wobei er sich auf den wenig beweisenden Umstand stützt, dass Colophen, welches er = $C^{40}H^{32}$ nimmt, dasselbe Harz liefert, wenn man es mit Salpetersäure behandelt.

Wird die von dem αHarze abgeschiedene Lösung in kaltem Alkohol bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Ammoniak behandelt, so löst sich γHarz auf, während das βHarz ungelöst bleibt. Dieses βHarz schmilzt unter + 100° und es hat eine Zusammensetzung, welche am einfachsten mit der Formel $C^{20}H^{12}O^{5}$ ausgedrückt werden kann, die aber von Caillot verdoppelt wird. Das γHarz löst sich in Alkohol, Ammoniak und in alkalischen Lösungen. Bei + 100° wird es halbflüssig. Seine Zusammensetzung wird am einfachsten durch die Formel $C^{10}H^{6}O^{4}$ vorgestellt, aber Caillot nimmt das Atomgewicht 4 Mal so hoch an. Die Sättigungscapacität dieses γHarzes ist von Caillot ebenfalls nicht bestimmt worden.

Verhalten der Salpetersäure zu Cymol.

Noad[1]) hat das Verhalten der Salpetersäure zu dem Sauerstoff-freien flüchtigen Oel untersucht, welches im Oleum Cumini enthalten und Cymol (Cymène, Cymin) genannt worden ist. Es besteht aus $C^{20}H^{14}$. Dieses Cymol bereitete er sich auf die Weise, dass

1) Memoirs and Proceedings of the chemical Society. Part. 22, p. 421.

er von dem rohen Cuminöl $\frac{2}{3}$ abdestillirte, wobei alles Cymol und eine bedeutende Portion von Cuminol übergingen. Das so erhaltene Destillat wurde darauf mehrere Male nach einander über geschmolzenes kaustisches Kali rectificirt, wobei das Cymol überdestillirte. Auf diese Weise bekam er 7 Unzen Cymol aus 1 Pfund rohem Cuminöl. Durch Behandeln desselben mit geschmolzenem Chlorcalcium und durch Rectificiren bekam er ein reines, farbloses Product, welches 0,857 specif. Gewicht bei + 16° hatte, und welches bei + 171°,5 siedete.

Wird ein auf diese Weise gereinigtes Cumol mit seiner 8fachen Gewichtsmenge gewöhnlicher starker Salpetersäure, nachdem diese mit ihrer 6fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden ist, destillirt, und das Uebergehende so oft wieder in die Retorte zurückgegossen, bis sich einige Oeltropfen auf dem Destillate schwimmend zeigen, wozu jedoch 20 bis 30 Zurückgiessungen erforderlich werden können, so füllt sich der Rückstand in der Retorte beim Erkalten ganz mit Krystallen an. Diese Krystalle werden von einer unreinen *Toluylsäure* ausgemacht, deren Name davon abgeleitet worden ist, dass sie bei der Destillation mit Baryt die Bildung eines Körpers veranlasst, welcher Toluol genannt worden ist, und welcher nach der Formel $C^{14}H^{8}$ (= Toluin) zusammengesetzt ist. Wird bei der Bereitung eine stärkere Salpetersäure angewandt, so bildet sich ausser Toluylsäure noch eine andere Stickstoff-haltige Säure, von der sie schwierig zu reinigen ist. Toluylsäure

Die unreine und etwas gelb gefärbte Toluylsäure wird nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser im Sieden mit Kalkmilch behandelt und die filtrirte Lösung des gebildeten Kalksalzes mit Salzsäure oder

Salpetersäure niedergeschlagen. Scheidet sich dann die Säure noch nicht weiss ab, so muss dieselbe Behandlung mit Kalk noch ein Mal wiederholt werden. Darauf löst man sie in Barytwasser auf, verdunstet die Lösung zur Trockne, und behandelt den Rückstand mit Wasser, worin sich nun toluylsaure Baryterde auflöst, mit Zurücklassung von etwas während der Operation gebildeten nitrotoluylsaurem Baryt. Wird diese Säure dann aus der Lösung wieder ausgefällt, so erhält man die Toluylsäure rein. Sie scheidet sich dabei in Gestalt eines weissen käsigen Niederschlags ab, der sich unter einem Mikroscope aus nadelförmigen Krystallen bestehend zeigt. Sie löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten wieder aus. In Holzalkohol, Weinalkohol und in Aether löst sie sich nach allen Verhältnissen. Beim Erhitzen sublimirt sie sich in Nadeln ohne dass sie sich zersetzt. Kocht man sie mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich Nitrotoluylsäure. Ihre Zusammensetzung ist $= C^{16}H^{7}O^{3} + \dot{H}$, indem bei der Analyse folgende Resultate erhalten wurden:

	Gefunden					Berechnet
C^{16}	69,74	69,96	70,09	70,19	70,31	70,58
H^{8}	5,94	5,96	5,98	5,98	5,95	5,88
O^{4}	—	—	—	—	—	23,54

Das danach berechnete Atomgewicht ist = 1700. Ihre Zusammensetzung ist also gleich mit der von Anisylsäure und von benzoesaurem Methyloxyd. Bei ihrer Bereitung werden auch Oxalsäure und Kohlensäure gebildet.

Toluylsaure Baryterde ist $= \dot{B}aC^{16}H^{7}O^{3}$ in Folge einer Bestimmung ihres Gehalts an Baryterde, welcher = 37,37 Procent gefunden wurde. Dieses Salz konnte nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Toluylsaures Silberoxyd, $\dot{A}gC^{16}H^{7}O^{3}$, schlägt sich aus kaltem Wasser käsig nieder, aber aus heissem krystallinisch. Die Analyse desselben hat folgende Resultate gegeben:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	39,198	39,51
H^{7}	3,030	2,88
O^{5}	13,332	13,17
Ag	44,440	44,44.

Bei drei Versuchen wurde der Gehalt an Silber = 44,46, 44,46 und 44,4 Procent gefunden.

Toluylsaures Kupferoxyd, $\dot{C}uC^{16}H^{7}O^{3}$, ist nur auf den Gehalt an Kupferoxyd analysirt worden. Es löst sich nur unbedeutend in Wasser auf, aber leichter und mit blauer Farbe in Ammoniak.

Toluylsaures Aethyloxyd, $C^{4}H^{5}O + C^{16}H^{7}O^{3}$, wird erhalten, wenn man Salzsäuregas in eine Lösung der Toluylsäure in wasserfreien Alkohol leitet, dann $\frac{3}{4}$ von der Flüssigkeit abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser vermischt, wobei sich ein schwerer, schwarzer Körper abscheidet, welcher gewaschen wird, zuerst mit Ammoniak, um freie Säure zu entfernen, darauf mit Wasser und zuletzt wird er mit geschmolzenem Chlorcalcium digerirt. Unterwirft man ihn darauf einer Rectification, so geht eine farblose, aromatisch riechende und etwas bitter schmeckende Flüssigkeit über, welche toluylsaures Aethyloxyd ist. Dasselbe kocht bei $+ 228^{0}$ und zeigte sich bei der Analyse zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	72,90	73,17
H^{12}	7,52	7,31
O^{4}	19,58	19,52.

Das *Kalisalz* ist sehr leicht löslich und schiesst,

wiewohl schwierig in kleinen Nadeln an. Das *Natronsalz* ist noch leichter auflöslich und kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt in kleinen Prismen. Das *Kalksalz* schiesst aus einer concentrirten Lösung in glänzenden Nadeln an.

Nitrotoluylsäure.

Nitrotoluylsäure. Behandelt man Cymol in einer Retorte mit höchst concentrirter rauchender Salpetersäure (ist diese nicht sehr stark, so bildet sich ein anderer, indifferenter, krystallinischer Körper), indem man die Destillation so lange fortsetzt, bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln, so erhält man beim Erkalten eine krystallinische Masse und auf Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag. Die auf diese Weise erhaltene Masse wird zuerst mit Wasser gewaschen, und darauf mit Ammoniak digerirt, worin sie sich mit Zurücklassung von ein wenig Oel auflöst. Das Ammoniaksalz wird dann mit Salzsäure zersetzt und die sich dabei abscheidende Nitrotoluylsäure mit Wasser rein ausgewaschen, worin sie wenig auflöslich ist. Nach dem Trocknen löst man sie in warmem Alkohol, behandelt die Lösung im Sieden mit Thierkohle, und überlässt die wieder abfiltrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei nun die Nitrotoluylsäure rein und in schönen, blassgelben, rhombischen Prismen anschiesst. Ihre Zusammensetzung ist $= C^{16}H^{6}O^{2} + \dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, woraus jedoch Noad die Formel $C^{16}\left\{\begin{matrix}H^{6}\\ \ddot{\ddot{N}}\end{matrix}\right\}O^{3} + \dot{H}$ bildet. Die Analyse derselben gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	52,90	53,03
H^{7}	4,00	3,86
N	7,96	7,74
O^{8}	—	35,37

Nitrotoluylsaure Baryterde, $C^{16}H^{6}O^{2}\dot{Ba}\ddot{N}$, schlägt sich käsig nieder und löst sich sehr bedeutend in siedendem Wasser auf. Beim Erkalten schiesst sie daraus in schönen sternförmigen Krystallbüscheln an. Die Formel ist nach dem in dem Salze vorhandenen Gehalt an Baryt berechnet, welcher 30,54 Procent gefunden wurde

Nitrotoluylsaures Silberoxyd, $C^{16}H^{6}O^{2}\dot{Ag}\ddot{N}$, schlägt sich käsig nieder. Der Niederschlag löst sich in siedendem Wasser auf und aus der Lösung setzen sich beim Erkalten federähnliche Krystalle ab, welche von Alkohol nur in einem geringem Grade aufgelöst werden. Bei zwei damit ausgeführten Analysen wurde der Gehalt an Silber zu 37,52 und 37,38 Procent gefunden. Im Uebrigen gab die Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	33,00	33,33
H^{6}	2,12	2,08
N	—	4,86
O^{8}	—	22,22
Ag	37,45	37,51

Als ein fernerweitiger Beitrag zu der Vermuthung, dass das durch die Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure und Campher gebildete Camphogen identisch sei mit Cymol, mag angeführt werden, dass Noad dieses Camphogen mit rauchender Salpetersäure behandelte, aus der dadurch hervorgebrachten Säure ein Silbersalz bereitete und dieses Salz analysirte, wobei er die Zusammensetzung desselben vollkommen mit der des nitrotoluylsauren Silberoxyds übereinstimmend fand.

Nitrotoluylsaure Kalkerde, $C^{16}H^{6}O^{2}\dot{Ca}\ddot{N}$, schlägt

sich weiss und krystallinisch nieder. Sie löst sich etwas in Wasser auf und schiesst daraus in rhombischen Tafeln an. Sie wurde auf den Gehalt an Kalkerde analysirt und derselbe = 14,27 Procent gefunden.

Nitrotoluylsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O + C^{16}H^6O^2\ddot{\ddot{N}}$, wird erhalten, wenn man Salzsäuregas in eine Lösung der Nitrotoluylsäure in Alkohol leitet, die Flüssigkeit dann abdestillirt und das in der Retorte zurückbleibende Oel ruhig stehen lässt wobei es krystallinisch erstarrt. Durch Waschen mit kohlensaurem Kali wird es von freier Säure befreit, worauf man die Aether-Verbindung durch Umkrystallisiren mit Alkohol rein erhält. Sie ist hellgelb, hat einen angenehmen Geruch, schmilzt schon im Wasserbade und erstarrt nachher, wiewohl langsam. Sie ist auf ihren Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt worden. Durch Kali wird sie in Alkohol und in Nitrotoluylsäure zersetzt.

Nitrotoluylsaures Methyloxyd, $C^2H^5O + C^{16}H^6O^2\ddot{\ddot{N}}$, wird eben so, wie die Aethyloxyd-Verbindung dargestellt. Wird das in der Retorte zurückbleibende schwarze Oel mit Wasser gewaschen, so erstarrt es nach einigen Stunden. Die auf diese Weise bereitete Verbindung hat einen weinartigen wiewohl unangenehmen Geruch, aber sie ist noch nicht frei von schwarzen Punkten, und sie muss daher in starker Salpetersäure aufgelöst und damit einige Minuten lang gekocht werden, worauf sie sich wieder in Gestalt eines gelben Oels abscheidet, wenn man Wasser hinzusetzt. Dann wird dieses Oel mit Ammoniak gewaschen, um eingemengte freie Säure daraus zu entfernen. Darauf erstarrt die Aether-Verbindung rasch und diese wird dann durch Umkrystallisiren mit Aether rein erhalten. Sie ist auf ihren Gehalt an Koh-

lenstoff und Wasserstoff analysirt worden. Beim Behandeln mit kaustischem Kali wird sie in Holzalkohol und in Nitrotoluylsäure zersetzt.

Das *Kalisalz* löst sich leicht in Wasser auf und schiesst schwierig in Nadeln an. Das *Natronsalz* wird nicht krystallisirt erhalten. Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt in langen Nadeln. Es zersetzt sich sehr leicht und es verliert schon durch blosses Behandeln mit Thierkohle seinen ganzen Gehalt an Ammoniak. Das *Strontiansalz* ist dem Barytsalz ähnlich, wiewohl es sich etwas leichter in siedenden Wasser auflöst und daraus in grösseren Krystallen anschiesst. Ein *basisches Kupferoxydsalz* wird niedergeschlagen, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit neutralem nitrotoluylsauren Ammoniumoxyd vermischt.

Salpeter-Schwefelsäure bewirkt keine Veränderung der Nitrotoluylsäure.

Im Vorhergehenden ist bemerkt worden, dass die Toluylsäure bei der Destillation mit starken Basen *Toluol* gibt. Noad hat durch Analyse bestätigt, dass die Zusammensetzung dieses Toluols = $C^{14}H^{8}$ ist. Für die Bereitung hält er es am zweckmässigsten, kaustische Baryterde anzuwenden. Das Toluol kocht bei + 109 bis 110°,5.

Bereitet man durch Behandeln des Toluols mit rauchender Salpetersäure salpetrigsaures Toluidoxyd, und leitet man nach Zinin's Methode Schwefelwasserstoff in die Lösung desselben in Alkohol mit Ammoniak, so erhält man nach der Abscheidung des überschüssigen Schwefels durch Salzsäure eine klare Lösung, welche bei der Destillation mit Kali ausser Ammoniak und Wasser ein gelbes Oel liefert, welches aus unreinem *Toluidin* besteht. Diese Base wird dadurch rein erhalten, dass man sie in oxalsaures Toluidin.

Salz verwandelt, dasselbe umkrystallisirt und dann durch Kali wieder zersetzt. Aus diesem Toluidin hat Noad das Doppelsalz mit Platinchlorid bereitet und den Gehalt an Platin darin bestimmt. Das Resultat davon stimmte mit der Formel $C^{14}H^{12}NH^{4}Cl + PtCl^{2}$ überein.

Cumol mit Salpetersäure.

Abel[1]) hat gezeigt, dass sich Benzoesäure bildet, wenn man Cumol (Cumin) im Sieden mit verdünnter Salpetersäure behandelt, dass aber Benzoesalpetersäure erhalten wird, wenn man das Cumol mit concentrirter Salpetersäure der Destillation unterwirft. Cymol und Cumol verhalten sich also bei der Behandlung mit Salpetersäure einander vollkommen analog.

Bei der Bereitung des Cumols fand er, dass der empyreumatische Geruch, welchen derselbe bei der Darstellung zeigt, und welcher von einer fremden Einmengung herrührt, durch Behandlung des Destillats mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure, welche das Cumol nicht angreift, weggenommen werden kann.

Wermuthöl.

Leblanc[2]) gibt über das flüchtige Wermuthöl an, dass es im rohen Zustande eine dunkelgrüne Flüssigkeit bildet, welche bei + 180 anfängt zu sieden und grösstentheils bei + 200 bis 205° überdestillirt, worauf sich der Siedepunkt erhöht und ein gefärbteres Oel übergeht. Dasselbe findet statt, wenn das Oel in einer anderen Gasart destillirt wird. Es wird jedoch rein erhalten, wenn man es mehrere Male über kaustischer Kalkerde rectificirt, wobei nur der Theil davon aufgesammelt wird, welcher zwischen

---

1) Memoirs and Procedings of the chemical Society. Part. 22. p. 441.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XVI, 333.

+ 200° und 205° übergeht. Dabei wird zuletzt eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche durchdringend riecht, brennend schmeckt, und welche bei + 24° ein specif. Gewicht von 0,973 hat.

Von kaustischen Alkalien wird es nicht angegriffen, aber dagegen sehr heftig beim Erwärmen mit einem Gemisch von kaustischer Kalkerde und Kali. Die Masse schwärzt sich, während ein Theil unverändert überdestillirt. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf und färbt sich dabei. Salpetersäure greift es heftig an und verwandelt es in ein saures und unkrystallisirbares Harz. Die Analyse ergab Resultate, welche mit der Formel $C^{20}H^{16}O^{2}$ übereinstimmen:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	78,8	79,0	78,9
H^{16}	10,5	10,7	10,5
O^{2}	10,7	10,3	10,6

Diese Formel drückt wiederum die Zusammensetzung des Camphers aus, und das Wermuthöl würde demnach eine isomerische Modification von Campher seyn. Mehrere Male über wasserfreier Phosphorsäure abdestillirt liefert es einen Kohlenwasserstoff, welcher eben so, wie Camphogen (Cymol), d. h. nach der Formel $C^{20}H^{14}$ zusammengesetzt ist.

Da das Wermuthöl im reinen Zustande, gleichwie Campher, die Polarisations-Ebene nach Rechts dreht, aber das Rotations-Vermögen geringer ist wie das des letzteren, so folgt, dass diese beiden Körper eine verschiedene atomistische Zusammensetzung haben müssen, wiewohl die procentische von beiden gleich ist.

Pichurimtalgsäure.

Wird Cocosnussöl mit Kali verseift und die gebildete Seife mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält

nach Görgey's [1]), in Redtenbacher's Laboratorium angestellten Untersuchungen bei der Destillation der abgeschiedenen fetten Säuren mit Wasser 1) ein saures milchiges Destillat, auf dessen Oberfläche ein weisses, weiches, saures Fett schwimmt, und 2) einen bei gewöhnlicher Temperatur festen Rückstand von den fetten Säuren des Cocosnussöl. Diese beiden Theile enthalten eine fette flüchtige Säure, welche in ihren Eigenschaften mit der von Stahmer in den Pichurimbohnen entdeckten *Pichurimtalgsäure* übereinstimmt. In ihrer Zusammensetzung stimmt sie allerdings auch mit der von Marsson früher entdeckten Laurostearinsäure überein. Aber da sie, so viel es nach der Beschreibung scheinen will, geringe Verschiedenheiten zu besitzen scheint, so dürfte es bis auf Weiteres am besten seyn, den Namen Pichurimtalgsäure beizubehalten, nämlich bis eine vergleichende Untersuchung derselben mit der Laurostearinsäure ausgeführt worden seyn wird.

Die Säure wird auf die Weise bereitet, dass man das bei der Destillation übergangene Fett in Alkohol auflöst, die Lösung mit Ammoniak, welches mit vielem Wasser verdünnt worden ist, übersättigt, und nun mit Chlorbarium versetzt, so lange dadurch noch ein käsiger Niederschlag entsteht. Der gebildete Niederschlag wird zuerst mit kaltem Wasser ausgewaschen und darauf mit siedendem Wasser behandelt, woraus sich dann beim Erkalten das Barytsalz abscheidet. Dieses Salz wird umkrystallisirt und darauf mit Weinsäure behandelt, welche die Pichurimtalgsäure abscheidet. Aus dem festen Rückstande der fetten Säuren des Cocosnussöls wird die Pichurimtalgsäure er-

---

1) Öfvers. af K. Vet. Akad. Förhandl. V, 25.

halten, wenn man diesen Rückstand bei — 300° destillirt, bis das Destillat anfängt im Halse der Retorte zu erstarren. Das dann Ueberdestillirte wird eben so behandelt, wie vorhin angeführt worden ist.

Löst man das nach diesem Verfahren bereitete Pichurimtalgsäure-Hydrat in starkem Alkohol und lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Zimmer-Temperatur stehen, bis sich in Folge freiwilliger Verdunstung eine feste Kruste an den Rändern gebildet hat, so schiessen daraus, wenn man sie nur längere Zeit einer Temperatur von 0° aussetzt, haselnussgrosse Drusen von kleinen spitzen Krystallen an. Ohne diese Temperatur-Verminderung findet keine ordentliche Krystallisation statt. Das specifische Gewicht dieser Säure bei + 20° ist = 0,883. Sie schmilzt bei + 42° bis + 43°. Nach der mit ihr ausgeführten Analyse ist ihre Zusammensetzung = $C^{24}H^{23}O^{3} + \dot{H}$.

Das *Barytsalz* krystallisirt aus Wasser in kleinen, voluminösen, schneeweissen Flocken. Beim Anschiessen aus einer concentrirten warmen Lösung in Alkohol füllt es die ganze Flüssigkeit mit kleinen glimmernden Krystallen an. Es löst sich bei + 17° in 10864 und bei + 100° in 1982 Theilen Wasser. Bei + 15°,5 bedarf es 1468 und in der Siedhitze nur 211 Theile 75 procentigen Alkohols zur Auflösung. Es ist vollständig analysirt und dabei nach der Formel $\dot{B}aC^{24}H^{23}O^{3}$ zusammengesetzt gefunden worden.

Pichurimtalgsaures Aethyloxyd, $C^{4}H^{5}O + C^{24}H^{23}O^{3}$, wird erhalten, wenn man Chlorwasserstoffsäuregas in die Lösung der Säure in Alkohol leitet. Der Aether scheidet sich schon während der Operation theilweise ab und darauf vollständig beim Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser. Dann wird er abgeschieden,

zuerst mit kohlensaurem Natron und darauf mit Wasser gewaschen und nun über Chlorcalcium getrocknet. Diese Verbindung bildet ein farbloses, wasserklares und bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges Oel, welches schwach und angenehm käseähnlich riecht und fade süsslich schmeckt. Das specifische Gewicht bei + 20° ist = 0,86. Sie erstarrt bei — 10° zu einem festen Körper, kocht bei + 264°, und das specif. Gewicht derselben in Gasform ist = 8,4. Sie ist vollständig analysirt worden.

Oel in Mehl. Payen [1]) hat einige Versuche angestellt, um zu beweisen, dass in Mehl ein flüchtiges Oel praexistirt.

Thymianöl. Doveri [2]) hat das Tymianöl studirt. Im rohen Zustande hat es eine rothbraune Farbe und es setzt in der Ruhe ein Stearopten ab. Nach einer 2 Mal wiederholten Rectification ist es blassgelb, zeigt einen eigenthümlichen starken Geruch und röthet Lackmuspapier. Bei + 150° fängt es an zu sieden, aber der Kochpunkt steigt dann bald auf + 170° und darauf allmählig auf + 180°. In dieser Temperatur destillirt der grösste Theil davon über, und darauf erhöht sich der Siedepunkt wieder auf + 230° bis + 235°. Doveri hält diese Umstände für Beweise, dass das Thymianöl aus zwei verschiedenen Körpern besteht, von denen einer zwischen + 175° bis + 180° und der andere zwischen + 230 und 235° siedet.

Der Theil, welcher zuerst überdestillirt, hat bei der Analyse eine Zusammensetzung ergeben, welche sich sehr wohl mit der Formel $C^{54}H^{26}O$ repräsentiren lässt. Aber da das specifische Gewicht desselben in Gasform = 4,801 gefunden wurde, während das nach der Formel berechnete = 8,314 seyn würde, so ver-

1) Compt. rend. XXIII, 487.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 174.

muthet Doveri, dass auch dieser Theil noch ein Gemenge von einem Sauerstoff-freien und einem Sauerstoff-haltigen Körper ist. Dieser Theil des Thymianöls absorbirt sehr begierig Salzsäuregas und verwandelt sich damit in ein dünnflüssiges, rothbraunes Liquidum, welches angenehm und kampherartig riecht, und welches bei einigen Graden unter 0° zu einer festen Masse erstarrt. Nach längerer Aufbewahrung bilden sich in dieser Lösung einige Krystalle, was insbesondere dann stattfindet, wenn etwas Wasser vorhanden ist. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird dieser Theil des Thymianöls auf keine andere Weise verändert, als dass es einen petersilienartigen Geruch annimmt. Die procentische Zusammensetzung ist wenigstens noch dieselbe wie vorher.

Der zweite Theil des Thymianöls, welcher zwischen + 230 und 235° siedet, ist viel schwerer und dickflüssiger als der erstere. Es hat auch einen stärkeren Geruch und röthet Lackmuspapier. Die gefundene Zusammensetzung dieses Theils stimmt mit der Formel $C^{20}H^{15}O^{2}$ überein. Das specif. Gewicht des Gases davon wurde = 5,511 und 5,546 gefunden, was mit dem nach der Formel berechneten = 5,270 übereinstimmt. Durch Salpetersäure wird es unter Entwickelung von rothen Dämpfen und von Kohlensäuregas in ein in Alkohol und in alkalischen Flüssigkeiten lösliches Harz verwandelt. Wird dieser Sauerstoff-haltigere Theil des Thymianöls zwei oder drei Mal über wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so erhält man eine leichte, dünnflüssige, farblose Flüssigkeit, welche nach Naphta riecht und ungefähr bei + 175° siedet. Bei der Analyse hat sie eine mit der Formel $C^{20}H^{14}O$ übereinstimmende Zusammensetzung herausgestellt, was also darlegt, dass das ursprüngliche Oel bei

dieser Behandlung 1 Atom Wasser verloren hat. Setzt man die Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure noch mehrere Male fort, so bekommt man zuletzt eine vollkommen Sauerstoff-freie, Flüssigkeit, welche ungefähr bei + 180° kocht und deren Zusammensetzung durch die Formel $C^{20}H^{15}$ repräsentirt wird, indem er darin fand:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	89,2	90,0
H^{15}	10,0	9,7

Doveri hält es nicht für unwahrscheinlich, dass dieser letztere Kohlenwasserstoff in dem Thymianöl schon fertig enthalten ist und dass er zusammen mit einer Sauerstoff-haltigen Verbindung bei + 175° bis + 180° überdestillirt.

Harze. Tolubalsam. E. Kopp [1]) hat einige Resultate mitgetheilt, zu welchen er bei einer Untersuchung des Tolubalsams gekommen ist, aber ohne dabei Zahlen anzugeben. Er hat gefunden, dass dieser Balsam Tolèn, Zimmetsäure, ein αHarz und ein βHarz enthält.

Das *Tolèn*, bereitet nach Deville's Methode, ist farblos, dünnflüssig, schmeckt stechend und etwas pfefferartig, und riecht etwas nach Elemi. Das specifische Gewicht ist 0,858 bei + 10°. Es kocht zwischen + 154° und + 160°. Beim Zutritt der Luft verharzt es sich leicht. Kopp gibt an, dass er bei der Analyse desselben Zahlen erhalten habe, welche besser mit der Formel $C^{10}H^{8}$ übereinstimmten, als mit $C^{12}H^{9}$, welche letztere Formel bekanntlich von Deville angegeben worden ist.

Alphaharz nennt Kopp das Harz, welches in Alkohol am leichtesten auflöslich ist. Es ist nach der Formel $C^{36}H^{19}O^{8}$ zusammengesetzt. Es hat eine

---

1) Comptes rend. XXIV, 614.

braune Farbe, ist durchsichtig glänzend, und in der Kälte spröde. Das Pulver backt schon bei + 15° zusammen und es schmilzt bei + 60°. Concentrirte Schwefelsäure färbt es purpurroth. Wird es in kaustischem Kali aufgelöst und die Lösung dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so oxydirt es sich leicht und geht dabei in Betaharz über. Bei der Destillation bildet es Toluin und Benzoesäure. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst.

Betaharz nennt er das in dem Tolubalsam enthaltene Harz, welches in Alkohol schwer löslich ist. Es ist nach der Formel $C^{18}H^{10}O^5$ zusammengesetzt. Es ist gelbbraun, matt, geruch- und geschmacklos, schmilzt erst über + 100° und löst sich wenig in Alkohol und in Aether. Schwefelsäure färbt es violett. Kaustisches Kali löst es mit dunkelbrauner Farbe auf.

In Folge einer Untersuchung des Santonins, welche von Heldt [1]) ausgeführt worden ist, hat sich dieser Chemiker in allgemeine Betrachtungen über die Natur der Harze eingelassen, so wie auch die chemischen Erscheinungen, welche die Bildung derselben bedingen. Die allgemeinen Gesetze dafür, welche er danach aufstellen zu können glaubt, sind: Bildungsweise der Harze.

1. Ein Theil der Harze wird dadurch gebildet, dass eine gewisse Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten in Gestalt von Wasser aus der Zusammensetzung der Oele, von denen sie herstammen und deren Grundtypus durch die Formel $C^{20}H^{16}$ oder doch eine polymerische Modification davon ausgedrückt wird, austritt und durch eine eben so grosse Anzahl von Sauerstoff-Atomen, wie Wasserstoff-Aequivalente ausgeschieden wurden, ersetzt wird.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 10.

Die auf diese Weise gebildeten Körper sind ganz einfach die Verwesungsproducte dieser Oele und ihre Bildung aus diesen geschieht auf dieselbe Weise, wie die der Essigsäure aus Alkohol. Dahin gehören das Epsilonharz des Copals, das Harz von Cevadia furcata, das Helenin, das Alphaharz von Styrax Benzoin, Santonin, Eugenin, Gummigutttharz, Cubebin, Phlobaphen, Anemonin, Asaron, das weiche Harz der Myrrhe, und die Chrysophansäure. Nelkensäure, Zimmetsäure und Benzoesäure gehören ebenfalls hierher, aber bei der Bildung dieser ist gleichzeitig auch 1 Atom Wasser aufgenommen worden.

2. Eine zweite Klasse von Harzen bildet sich aus ätherischen Oelen nach dem vorhergehenden Gesetz, aber unter gleichzeitiger Aufnahme der Bestandtheile von Wasser.

Hierher gehören: Styracin, das leichtlösliche Euphorbiumharz, Anime, Erythroretin, Mastix, Bernstein, Pastoharz, Cerin, Lactucon, Caryophyllin, Elemiharz, Harz des Kuhbaums, Aloetin.

3. Andere Harze werden ebenfalls nach dem ersten Gesetz gebildet, aber zugleich unter Aufnahme von Sauerstoff, so dass sie also reine Oxydationsproducte der ursprünglichen Oele sind.

Dazu gehören: das Copaivabalsamharz, Sylvinsäure, Pimarsäure, Johnston's Harze von Pinus Abies, Oxysilvinsäure, Betulin, das Harz der Birkenrinde, Parietin, Athamantin, das schwerlösliche Euphorbiumharz, Myrrhin, Alpha- Beta- und Gammaharz des Copals und Dammarharz.

4. Eine vierte Reihe von Harzen wird eben so gebildet wie die dritte, jedoch unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser.

Auf diese Weise gebildete Harze sind: die Harze der Coniferen, Phäoretin, Aporetin und Jalappenharz.

5. Endlich werden einige Harze auf die Weise gebildet, dass die flüchtigen Oele nur Wasser aufnehmen.

So gebildete Harze sind: das weiche Harz des Elemi's, Perubalsamharz, Brean und Icican.

Ich überlasse es einem Jeden selbst zu entscheiden, welchen Nutzen die Wissenschaft aus diesen neu aufgestellten Gesetzen ziehen kann. Brauchten wir nichts darüber in anderen Beziehungen zu wissen, so scheint es mir, wie wenn unsere Kenntnisse durch ihre Aufstellung keinen Zuwachs erfahren haben.

Im Laufe dieses Jahres ist, besonders in technischen Journalen, über die in jüngster Zeit in den Handel gekommene Gutta Percha viel geschrieben worden. Soubeiran [1]) bemerkt, dass dieser Körper in Europa zuerst im Jahre 1843 bekannt geworden sey durch eine Probe davon, welche Montgommeri von Singapore versandt habe. Nach White soll er aus dem Safte eines Baums erhalten werden, welcher in die Familie der Sapoteen gehört. Nach Itier [2]) gehört er den Artocarpeen an, Oxley [3]) gibt an, dass man aus einem ausgewachsenen Baume ungefähr 125 Pfund Gutta Percha erhalten könne. Gutta Percha.

Diese Gutta Percha hat eine graue Farbe, wird aber durch Behandeln mit warmem Wasser etwas heller, indem dieses einige Farbstoffe auszieht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie hart, lederartig, fest, hornartig, etwas biegsam. Bei + 50° wird sie bieg-

---

1) Journ. de Pharm. et de Chem. XI, 17.
2) Buchn. Repert. XLVI, 110.
3) Daselbst, XLVI, 110.

samer, und sie zieht sich nur wenig zusammen, wenn man sie sehr ausdehnt. Bei + 65° bis 70° wird sie weich und sie lässt sich dann vollkommen formen, so dass man darin selbst Medaillen abdrucken kann. Bei + 150° wird sie durchsichtig, verwandelt ihre weissgraue Farbe in eine dunkelgraue, aber beim Erkalten nimmt sie ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder an.

Wasser, Spiritus, Alkalien und verdünnte Säuren üben keine Wirkung darauf aus. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie verkohlt, und durch Salpetersäure wird sie zu einem gelben Körper oxydirt. Aether, flüchtige Oele und Steinkohlenöl erweichen sie in der Kälte und lösen sie in der Wärme unvollständig auf. Terpenthinöl löst sie sehr gut auf, aber das beste Lösungsmittel dafür ist nach Vogel[1]) Schwefelkohlenstoff.

Soubeiran hat den in Terpenthinöl löslichen Theil der Gutta Percha analysirt, und er hat darin 83,5 bis 83,4 Procent Kohlenstoff und 11,3 bis 11,5 Procent Wasserstoff gefunden. Er scheint demnach wenig Sauerstoff zu enthalten. In Folge dieses Resultats berechnet er dafür die Formel $C^{12}H^{10}$, welche 87,8 Procent Kohlenstoff und 12,2 Procent Wasserstoff voraussetzt, entsprechend sehr nahe 87,2 Procent Kohlenstoff und 12,8 Procent Wasserstoff, welche Faraday bei der Analyse von Caoutchouc bekam.

Farbstoffe. Alizarin.

Schunck[2]) bereitet Alizarin auf folgende Weise: Das braune Extract, welches man durch Ausziehen des Krapps mit kaltem Wasser erhält, wird mehrere Stunden lang dem Zutritt der Luft ausgesetzt, wobei

1) Buchn. Repert. XLVIII 402.
2) Philosoph. Magaz. XXXI, 46.

sich das Alizarin in langen haarförmigen Krystallen daraus abscheidet. Das Alizarin, welches sich so zuerst abscheidet, ist reiner und wird für sich gesammelt, was sich nachher abscheidet, ist schwierig von zugleich mit abgesetzten braunen Körpern zu befreien. Die Krystalle werden gehörig abgewaschen und dann mit warmer verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch sie eine glänzende gelbe Farbe annehmen. Löst man sie darauf in warmem Alkohol auf, so schiessen sie daraus beim Erkalten in durchsichtigen Blättern und Nadeln wieder an, welche einen schönen Glanz und eine rein gelbe Farbe haben, ohne Einmischung von etwas Roth. Sie verflüchtigen sich beim Erhitzen ohne Rückstand und condensiren sich wieder zu gelben Nadeln und Blättern. Sie erleiden durch die kräftigsten Reagentien keine Veränderung. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie unverändert aufgelöst, und concentrirte Salpetersäure verändert sie kaum im Sieden. Chlor übt darauf keine Wirkung aus. Das Alizarin löst sich nicht in Wasser aber in Alkohol und in Aether mit gelber Farbe. Alkalien lösen es mit purpurrother Farbe auf. Die Verbindungen desselben mit alkalischen Erden sind roth und wenig löslich in Wasser. Es theilt einem Zeuge, welches mit essigsaurer Thonerde oder mit essigsaurem Eisenoxyd gebeizt worden ist, keine Farbe mit.

Setzt man Salzsäure oder Schwefelsäure zu einem Wasserextract des Krapps, so erhält man einen rothbraunen Niederschlag, welcher viel Alizarin enthält. Um aus diesem Niederschlage das Alizarin rein zu bekommen, verfährt man nach Schunck auf folgende Weise: Der Niederschlag wird in wenig kaustischem Kali aufgelöst, die Lösung mit Eisenchlorid versetzt, wodurch ein rothbrauner Niederschlag gebildet wird,

welcher eine Verbindung von Eisenoxyd ist sowohl mit Alizarin als auch mit den braunen Stoffen. Wird dieser Niederschlag mit überschüssigem Eisenchlorid gekocht, so löst sich die Alizarin-Verbindung auf, während die mit den braunen Stoffen ungelöst zurückbleibt. Wird die dann abfiltrirte Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich das Alizarin in gelben Flocken ab, und es kann darauf durch Umkrystallisiren mit Alkohol rein erhalten werden.

Farbstoffe in der Anchusa tinctoria.

Bolley und Wydler[1]) haben den Farbstoff in der Anchusa tinctoria untersucht. Die zerschnittene Wurzel wird zuerst mit Wasser ausgezogen, so lange dieses sich damit noch färbt. Der Wurzel-Rückstand wird darauf in einer Real'schen Presse mehrere Male nach einander mit gewöhnlichem starken Spiritus ausgezogen, wodurch der rothe Farbstoff aufgelöst wird. Als die Verfasser nun versuchten, die erhaltene Lösung durch Destillation von dem Alkohol zu befreien, fanden sie, dass sich der Farbstoff durch die Hitze dabei veränderte, indem er zuerst eine violette und darauf eine graugrüne Farbe annahm. Diese Veränderung des Farbstoffs wird jedoch dadurch vermieden, dass man die Alkohollösung mit einigen Tropfen Salzsäure vermischt. Wird die damit versetzte Lösung bis zur Syrupconsistenz verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt, so erhält man eine rothe Lösung. Diese wird mit Wasser geschüttelt, welches einen braunen Körper daraus wegnimmt, und darauf lässt sie beim Verdunsten eine dunkelrothe, harzähnliche, spröde Masse zurück, welche mit wenigen Ausnahmen alle die Eigenschaften besitzt, welche Pelletier von diesem Farbstoff angiebt. Dieser

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 141.

Farbstoff reagirt nicht sauer, und seine Lösung in Alkohol wird durch Zinnchlorid nicht gefällt aber violett gefärbt. Eisenchlorid bewirkt eine olivengrüne Färbung und nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag. Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt in der Lösung keine Fällung, aber basisches essigsaures Bleioxyd gibt darin einen graublauen Niederschlag, welcher sich ziemlich in Alkohol auflöst. Bolley und Wydler schlagen vor, diesen Farbstoff *Anchusin* oder *Alkannaroth* zu nennen. Sie haben denselben analysirt und nach den erhaltenen Resultaten dafür die Formel $C^{35}H^{20}O^{8}$ berechnet:

Anchusin. Alkannaroth.

	Gefunden	Berechnet
C^{35}	71,33	71,43
H^{20}	7,00	6,80
O^{8}	21,67	21,76.

Das angegebene gefundene Resultat ist das Mittel ihrer Analysen.

Der grüne Körper, welcher durch Kochen der Lösung des Alkannaroths in Alkohol gebildet wird, nennen Bolley und Wydler *Alkannagrün*. Sie erhielten ihn dadurch, dass sie den zur Trockne verdunsteten Rückstand zuerst mit Wasser behandelten, welches einen braunen Körper auszog, und dann mit Aether digerirten, worin sich das Alkannagrün mit schöner grüner Farbe auflöste. Das Alkannagrün löst sich in Alkohol und die Lösung ist im Durchsehen mehr violett als grün. Von kaustischem Kali wird es nur unbedeutend mit grüner Farbe aufgelöst und Salzsäure bewirkt in dieser Lösung einen braungrünen Niederschlag. Die Zusammensetzung wird durch die Formel $C^{34}H^{22}O^{8}$ repräsentirt, indem er darin fand:

Alkannagrün.

	Gefunden		Berechnet
C^{34}	69,81	70,35	70,34
H^{22}	7,69	7,52	7,64
O^{8}	22,50	22,13	22,06.

Die Bildung desselben wird demnach dadurch erklärt, dass das Alkannaroth 2 Atome Wasser aufgenommen und 2 Atome Kohlensäure abgegeben hat, um Alkannagrün hervorzubringen. Dadurch wird die Bildung desselben der des Orcins analog, welcher Körper sich auf Kosten der Erythrinsäure durch Aufnahme von Wasser und Abgabe von Kohlensäure bildet.

Die Ursache dieser Metamorphose des Alkannaroths ist von Bolley und Wydler darin begründet gefunden worden, dass die Lösung des Alkannaroths in Alkohol, wie sie bei der Bereitung zuerst erhalten wurde, einen Ammoniak-haltigen Körper enthält, von dem sie aber nachher während der Reinigung befreit wird, indem sowohl das Alkannaroth als auch das Alkannagrün keinen Stickstoff enthalten. Sie fanden, dass dieser Stickstoff-haltige Körper in dem braunen Körper enthalten ist, welcher bei der für diese Stoffe vorgeschriebenen Reinigungsmethode abgeschieden wird, und sie haben denselben auch einer Elementar-Analyse unterworfen, aus deren Resultaten jedoch gegenwärtig noch kein anderer Schluss gezogen werden kann, als dass er in die grosse Classe von Verbindungen gehört, welche unter dem Namen Extractivstoffe begriffen werden, und welche im nahen Zusammenhang mit den Stickstoff-haltigen Körpern stehen, die in einem Theil der Ulmin- und Humin-Verbindungen vorkommen.

Farbstoff des Sandelholzes.

Der Farbstoff des Sandelholzes ist von Bolley[1])

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 150.

studirt worden, wobei er aber der Erforschung der Hauptfrage nicht viel näher gekommen ist, als Pelletier schon vor ihm. Er hat diesen rothen Farbstoff aus ungleich dunkel gefärbten Holzproben bereitet, theils durch Ausziehen mit Alkohol und Verdunsten der filtrirten Lösung, und theils durch Behandlung des Holzes mit verdünntem kaustischem Kali und Ausfällen des Farbstoffs durch Salzsäure. Dabei fand er durch Analyse, dass der Farbstoff des dunklen Holzes reicher an Sauerstoff ist, wie der des hellen Holzes, und dass man bei der Behandlung mit Kali einen noch Sauerstoff-reicheren Farbstoff bekommt. Auf diese Weise bekam er zwar Körper, deren Zusammensetzung durch die Formeln $C^{54}H^{28}O^{16}$, $C^{54}H^{26}O^{18}$, $C^{54}H^{25}O^{19}$ und $C^{54}H^{25}O^{21}$ ausgedrückt werden kann, aber für deren Atomgewichte keine sichere Controle erhalten werden konnte.

Harmalaroth.

Fritzsche[1]) hat mitgetheilt, dass man aus dem Samen von Peganum-Harmala leicht einen rothen Farbstoff erhalten kann, wenn man diesen Samen in einem verschlossenen Gefässe mit starkem Alkohol behandelt. Schon im Laufe einer Woche nimmt das Pulver eine dunkelrothe Farbe an, die noch schöner und reiner wird, wenn man nun noch mehr Alkohol hinzusetzt. Die Erklärung der Bildung dieses Farbstoffs kann seiner Ansicht nach noch nicht gegeben werden, aber er glaubt doch, dass der Alkohol dabei einen wichtigen Einfluss ausübt, indem der Geruch desselben allmälig und in dem Maasse abnimmt, wie sich die Quantität des entstehenden rothen Farbstoffs vergrössert. Eine Absorption von Sauerstoff findet

1) Bullet. physico-mathematique de l'acad. des Sciences de St. Petersbourg 15 Octobre 1847.

dabei jedoch nicht statt. Der Farbstoff löst sich in Säuren und wird daraus durch Alkalien in Gestalt eines unkrystallisirten und geleeartigen Niederschlags wieder abgeschieden, und dieser Niederschlag hat eine schöne purpurrothe Farbe und löst sich nicht in Wasser auf. Beim Trocknen wird er undurchsichtig und dunkler gefärbt, und er scheint dabei etwas verändert zu werden, weil er nach dem Wiederauflösen nicht wieder purpurfarbig sondern gelbroth niedergeschlagen wird.

Orlean in mehreren Pflanzen.

Braconnot[1]) glaubt, dass der Orlean ein in mehreren Pflanzen, namentlich in den Früchten von Kürbis, Spargel, Bittersüss und in den Möhren vorkommender Farbstoff sei, und er hat mit dem aus Spargel einige Versuche angestellt. Werden Spargelbeeren mit Wasser zerrieben und der Saft durch ein leinenes Tuch ausgepresst, so setzt dieser, wenn man ihn ruhig stehen lässt, einen zinnoberrothen Bodensatz ab, der nach dem Auspressen und Trocknen das Ansehen einer Salbe hat, sich zwischen den Fingern kneten lässt und sich theilweise in fetten und flüchtigen Oelen mit orangerother Farbe auflöst, und welcher mit concentrirter Schwefelsäure sogleich eine indigoblaue Farbe annimmt. Einige andere daran gemachte Beobachtungen stimmen sehr wohl mit Orlean überein, so weit dieses aus den Eigenschaften geschlossen werden kann, welche diesem noch wenig wissenschaftlich bearbeiteten und untersuchten Farbstoff zukommen.

Farbstoffe in gewissen Pflanzen.

Legrip[2]) hat über einige von ihm ausgeführte vorläufige Versuche mit den Farbstoffen in Hedera

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 362.
2) Journ. de Ch. medic. III, 188.

quinquefolia, Vitis vinifera und Dahlia einen kurzen Aufsatz mitgetheilt, und Malapert[1]) hat eben so unvollständige Versuche über Silene nutans bekannt gemacht.

Etwas ausführlicher hat Wittstein[2]) den rothen Farbstoff in Vitis hederacea studirt, aber da er dabei noch nicht zu positiven Resultaten gekommen ist, und da er ausserdem, gleichwie die beiden vorhin angeführten Chemiker versprochen hat, seine Versuche fortzusetzen und dann genauer darüber zu berichten, so glaube ich hier nur anführen zu müssen, dass man sich mit der Bearbeitung dieser Gegenstände beschäftigt.

Zerstörung der Farbstoffe durch rothes Blutlaugensalz und Kali.

Mercer[3]) hat die Beobachtung gemacht, dass ein Gemisch von rothem Blutlaugensalz und kaustischem Kali eine sehr oxydirende Einwirkung auf mehrere organische Farbstoffe ausübt, und er fügt hinzu, dass er davon in mehreren Fällen eine Anwendung beim Kattundrucken gemacht habe. Das zugesetzte freie Kali verwandelt sich dabei in Cyankalium auf Kosten des Eisencyanids, welches dadurch zu Eisencyanür reducirt wird, während der Sauerstoff des Kali's auf den organischen Körper einwirkt. Als zu einem Vorlesungs-Versuch geeignet empfiehlt er mit Indigoblau gefärbten Kattun zuerst in eine Lösung von Kaliumeisencyanid und darauf in eine schwache Lösung von Kali einzutauchen.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Hesperidin.

Ricker[4]) hat in einem aus Bergamottöl abgeschiedenen Bodensatze Hesperidin gefunden. Dieses Hesperidin wurde in siedendem Alkohol aufgelöst, worauf es sich daraus beim Erkalten in Gestalt von

1) Journ. de Ch med. III, 237.
2) Buchn. Repert. XLVI, 317.
3) Philos. Magaz. XXXI, 126.
4) Journ. für pract. Pharm. XIV, 326.

kleinen farblosen Krystallbüscheln wieder absetzte. Es ist geschmacklos, schmilzt beim Erhitzen und entwickelt dabei einen etwas angenehmen Geruch, aber ohne dass man dabei Ammoniak erkennt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgelöst und durch Wasser daraus wieder weiss niedergeschlagen. Es ist unlöslich in kalter Kalilauge, aber beim Erwärmen darin wieder auflöslich, und Säuren scheiden es als ein weisses Pulver wieder ab.

Stoffe in Anacardium occidentale.

Städeler[1]) hat gewisse von den Bestandtheilen in der Frucht von Anacardium occidentale genauer studirt. Die Kerne dieser Früchte enthalten ein mildes fettes Oel, aber das Pericarpium derselben in seinen Zellen einen braunen, ölig-fliessenden Saft, der einen brennend scharfen Geschmack hat und welcher Blasen und Entzündung auf der Haut hervorbringt. Dieser balsamartige Körper ist der eigentliche Gegenstand von Städeler's Untersuchungen gewesen.

Um diesen ölartigen Körper aus den Früchten auszuziehen, werden die Früchte zunächst von ihren Kernen befreit, darauf zerstampft und mit Aether ausgezogen. Die Aetherlösung wird filtrirt, dann abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt, um Gerbsäure auszuziehen. Der Rückstand beträgt nun $\frac{1}{8}$ vom Gewicht der Fruchtschale, und er bildet einen ölartigen, rothbraunen, geruchlosen Körper. Löst man diesen in der 15 bis 20fachen Gewichtsmenge Alkohol und digerirt man die Lösung mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, so erhält man einen Niederschlag von *anacardsaurem* Bleioxyd, während ein Zersetzungs-Product der Säure dieses Salzes, *Cardol*, in dem Alkohol aufgelöst zurückbleibt.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 137.

Die *Anacardsäure* wird dann dadurch erhalten, dass man das gefällte Bleisalz mit Wasser anrührt und mit Ammoniumsulfhydrat zersetzt, wobei Schwefelblei und anacardsaures Ammoniumoxyd gebildet werden. Nach dem Auswaschen des Schwefelblei's setzt man zu der Lösung des Ammoniumoxydsalzes Schwefelsäure, welche die Anacardsäure in Gestalt einer weichen zusammenhängenden Masse niederschlägt, die nach einiger Zeit erstarrt. Sie wird dann mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol aufgelöst, der Lösung genau so viel Wasser zugesetzt, dass sie gerade anfängt getrübt zu werden, darauf zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Lösung von Bleiessig versetzt, bis sich der färbende Körper und damit zugleich auch eine nicht unbedeutende Portion von der Anacardsäure in Gestalt von dunklen ölartigen Körpern niedergeschlagen hat. Nach 12 Stunden ist die Flüssigkeit geklärt und farblos. Sie wird abgegossen und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, wobei eine schwarze in Aether lösliche Bleiverbindung ungelöst zurückbleibt. Die Alkohollösung ist jedoch noch roth und sie muss daher noch ein Mal auf die angeführte Weise mit Bleiessig behandelt werden. Auf diese Weise kann aber die Lösung doch nicht völlig farblos gemacht werden, sondern zu diesem Endzweck muss sie mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt etwas gekocht werden, worauf sich beim Erkalten ein brauner Körper daraus absetzt, und die Flüssigkeit dann vollkommen farblos wird. Vor der Fällung mit basischem essigsauren Bleioxyd kann die Lösung nicht durch kohlensauren Baryt farblos erhalten werden. Die farblose Lösung der Anacardsäure wird mit starkem Alkohol versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von neutralem

Anacardsäure.

essigsaurem Bleioxyd in Alkohol ausgefällt. Dabei schlägt sich das anacardsaure Bleioxyd pulverförmig nieder. Es wird gesammelt, ausgewaschen, in Alkohol suspendirt und entweder durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei die sich abscheidende Anacardsäure von dem Alkohol aufgelöst wird. Diese Lösung wird abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser vermischt. Die Anacardsäure setzt sich dann ölartig ab, aber sie erstarrt nachher, wenn der Rest des Alkohols freiwillig davon abdunsten gelassen wird.

Die Anacardsäure ist eine weisse, krystallinische Masse, welche bei + 26° schmilzt und dann erst nach einiger Zeit wieder krystallinisch erstarrt. Sie ist geruchlos, schmeckt gewürzhaft und etwas brennend. Sie kann bis zu + 160° erhitzt werden, ohne dass sie in dieser Temperatur condensirbare Gase gibt. Aber bei + 100° entwickelt sie einen eigenthümlichen Geruch, wiewohl sie dabei keine Gewichts-Veränderung erleidet. Ueber + 200° wird sie zersetzt und dann bildet sie ein ranziges Product. Sie brennt mit heller rusender Flamme, macht auf Papier einen Fettfleck, und ist schwerer als Wasser. Setzt man sie längere Zeit dem Zutritt der Luft aus, so wird sie flüssig und nimmt einen ranzigen Geruch an. Alkohol und Aether lösen sie leicht auf und die Lösungen röthen stark Lackmuspapier. Ihre Zusammensetzung ist $= C^{44}H^{30}O^{5} + 2\dot{H}$, oder in Procenten:

	Gefunden			Berechnet
C^{44}	75,06	75,02	75,07	75,04
H^{32}	9,17	9,19	9,19	9,07
O^{7}	15,79	15,79	15,74	15,89

Das hiernach für die wasserhaltige Säure berechnete Atomgewicht ist = 4179,68. Mit Basen bildet

sie theils neutrale und theils saure Salze, d. h. Salze, worin entweder ein oder die beiden Wasseratome durch Basen ersetzt sind.

Anacardsaures Kali. Das *neutrale Salz* wird erhalten, wenn man eine nicht gar zu starke Lösung von Kali so lange mit Anacardsäure versetzt, als sich die Säure ohne Trübung auflöst. Durch Wasser scheidet sich dann aus der Flüssigkeit kein saures Salz ab. Leitet man aber Kohlensäuregas in die concentrirte Lösung des neutralen Salzes, so scheidet sich ein *saures Salz* in weissen Flocken ab. Dieses saure Salz löst sich in Alkohol, Aether und in Wasser, und aus der Lösung in Wasser schlägt es sich durch eine selbst sehr geringe Quantität von einem fremden Salz wieder nieder.

Anacardsaures Ammoniumoxyd ist ein dickflüssiges Liquidum, welches im luftleeren Raume unter Verlust von Ammoniak zu einer seifenartigen, nicht krystallinischen Masse eintrocknet.

Anacardsaure Kalkerde wird niedergeschlagen, wenn man die Lösungen von Anacardsäure und Chlorcalcium in Alkohol vermischt und dann Ammoniak hinzugefügt. Das bei + 60° getrocknete Salz besteht aus $\dot{C}a^2C^{44}H^{50}O^5 + 2\dot{H}$. Bei + 100° scheint es die Hälfte seines Wassers zu verlieren.

Anacardsaure Baryterde ist $= \dot{B}a^2C^{44}H^{50}O^5$, nachdem sie bei + 80° getrocknet worden ist. Bei diesem Trocknen wird sie braun.

Anacardsaures Eisenoxyd. Vermischt man die Lösungen von Eisenchlorid und Anacardsäure in Alkohol in dem Verhältnisse mit einander, dass sie ein neutrales Salz bilden können, so schlägt sich, wenn man dann Ammoniak hinzufügt, nicht alle Anacard-

säure nieder, sondern man erhält einen dunkelbraunen, harzigen Absatz, der in Wasser und in Alkohol unauflöslich ist, sich aber in Aether auflöst, und welcher nach einer Bestimmung des Eisenoxydgehalts darin $= \ddot{\overline{Fe}} + (C^{44}H^{50}O^{5})^{5} + 2\ddot{\overline{Fe}}\dot{H}^{3} + 3\dot{H}$ zu seyn scheint. Setzt man hinreichendes Ammoniak auf ein Mal zu, so scheint zwar das neutrale wasserfreie Salz gebildet zu werden, aber durch mehr Ammoniak wird ein Theil der Säure wieder ausgezogen, wobei sich ein Salz mit doppelt so vielem Eisenoxyd zu bilden scheint.

Das *Eisenoxydulsalz* fällt weiss nieder, aber es wird in der Luft dunkler. Das *Kobaltoxydulsalz* ist ein flockiger violetter und das *Nickeloxydulsalz* ein weisser Niederschlag.

Anacardsaures Bleioxyd schlägt sich weiss, schwer und körnig nieder, wenn man die Lösungen von Anacardsäure und neutralem essigsaurem Bleioxyd vermischt. Unter einem Mikroscope zeigt es sich aus concentrisch-strahligen Kugeln zu bestehen. Beim Aufbewahren nimmt dieses Salz eine gelbe Farbe und einen ranzigen Geruch an. Seine Zusammensetzung ist $= \dot{P}b^{2}C^{44}H^{50}O^{5}$, oder

	Gefunden		Berechnet
C^{44}	47,23	47,68	47,43
H^{50}	5,43	5,51	5,37
O^{5}	6,92	6,78	7,18
$\dot{P}b^{2}$	40,42	40,03	40,02

Anacardsaures Bleioxyd bildet mit *essigsaurem Bleioxyd* ein Doppelsalz $= \dot{P}bC^{4}H^{5}O^{3} + (\dot{P}b + \dot{H})C^{44}H^{50}O^{5}$, welches sich unter gewissen Umständen, besonders in der Kälte bildet. Dieses Salz, welches vollständig analysirt worden ist, bildet kugelförmige und strah-

lenförmig zusammen gruppirte Blätter, welche zuweilen die Grösse einer Wallnuss haben. Beim Behandeln mit Aether löst sich daraus nur saures anacardsaures Bleioxyd auf, während essigsaures Bleioxyd ungelöst zurückbleibt.

Anacardsaures Silberoxyd schlägt sich aus concentrirten Lösungen schwer und pulverförmig aber unkrystallinisch nieder. Es ist etwas in Alkohol auflöslich, und verändert sich nur langsam und unbedeutend im Lichte. Wird bei der Bereitung Ammoniak angewendet, so erhält man ein Salz, welches beim Trocknen braun wird, selbst im Dunkeln, und welches sich im Lichte bald schwärzt. Die Zusammensetzung des bei $+ 80^0$ getrockneten Salzes ist $= (\dot{A}g + \dot{H}) C^{44}H^{50}O^5$, oder in Procenten:

	Gefunden	Berechnet
C^{44}	57,56	57,56
H^{51}	6,82	6,74
O^6	10,25	10,45
$\dot{A}g$	25,37	25,25.

Durch Einleiten von Salpetersäuregas in die Lösung der Anacardsäure in Alkohol konnte Städeler nicht die Aethyloxyd-Verbindung dieser Säure hervorbringen, indem, wenn nachher Wasser zugesetzt wurde, sich nur unveränderte Säure abschied, deren Natur durch Analyse bestätigt wurde.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Anacardsäure in grosser Menge mit einer schwach blutrothen Farbe aufgelöst, aber Wasser scheidet sie unverändert daraus wieder ab. Lässt man der Schwefelsäure langsam Wasser anziehen, so bildet sich eine zähe Harzmasse, welche sich leicht in Ammoniak auflöst und durch Säuren daraus in Flocken abgeschieden wird.

Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht verwandelt die Anacardsäure bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in eine schwammähnliche, hellgelbe Masse, welche eine ausserordentliche Zähigkeit besitzt. Beim Kochen löst sie sich in der Salpetersäure vollkommen auf und wird die Lösung dann sich selbst überlassen, so setzt sich eine bedeutende Quantität von Krystallen daraus ab, welche Städeler für Korksäure hält. Die Flüssigkeit, welche bei der Behandlung der Anacardsäure mit Salpetersäure überdestillirt, enthält Buttersäure.

In Folge der angeführten Versuche so wie auch wegen des Umstandes, dass sich die Anacardsäure nicht mit Lipyloxyd verbunden befindet und auch das jetzt folgende Cardol nicht die Stelle des Lipyloxyds vertritt, ist Städeler der Ansicht, dass die Anacardsäure auf der Grenze zwischen den eigentlichen fetten Säuren und den Harzen stehe.

Cardol. Das *Cardol* ist in der Lösung enthalten, aus welcher die Anacardsäure durch Bleioxyd abgeschieden worden ist, aber gemengt mit einigen ihrer Oxydationsproducte, die sich mit Ammoniak verbunden haben. Um diesen Körper rein zu bekommen, wird die Lösung mit kleinen Portionen Bleioxydhydrat gekocht, wobei sich Ammoniak entwickelt und eine violette Bleioxyd-Verbindung abscheidet, welche abfiltrirt wird. Die filtrirte und durch Destillation von einem Theil des Alkohols befreite Flüssigkeit ist dunkel weinroth und sie enthält ein nur noch wenig unreines Cardol. Diese nun concentrirte Lösung wird mit Wasser bis zur anfangenden Fällung vermischt, mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd in Wasser versetzt und aufgekocht. Während des Kochens wird basisches essigsaures Bleioxyd tropfenweise zugesetzt,

bis die Flüssigkeit ihre Farbe verloren hat und sich ein brauner Absatz an dem Glase fest abgelagert hat. Die dann abfiltrirte farblose Lösung wird durch Schwefelsäure von Bleioxyd befreit, worauf sie beim Verdunsten das Cardol gibt.

Das auf diese Weise bereitete Cardol ist ein ölartiges Liquidem, welches in grösserer Masse eine röthliche Farbe hat. Bei Gegenwart von basischen Bleisalzen oxydirt es sich so leicht, dass eine farblose Lösung schon während des Filtrirens eine schwach rothe Farbe annimmt, und nach einiger Zeit einen violetten Niederschlag absetzt. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, und diese Lösungen reagiren neutral. In der Kälte hat es keinen Geruch, aber beim Erwärmen entwickelt es einen schwachen angenehmen Geruch. Sein specif. Gewicht bei + 23° ist = 0,978. Es lässt sich nicht verflüchtigen, sondern es wird beim Erhitzen zersetzt, wobei sich ein dünnflüssiges Liquidum bildet, und es verbrennt mit leuchtender rusender Flamme. Die Zusammensetzung des Cardols drückt Städeler mit der Formel $C^{42}H^{51}O^{4}$ aus, indem er bei der Analyse darin fand:

	Gefunden		Berechnet
C^{42}	80,00	80,08	80,04
H^{51}	9,86	9,80	9,81
O^{4}	10,14	10,12	10,15.

Sein Atomgewicht ist = 3941,92. Es enthält weder Stickstoff, noch Schwefel oder Phosphor. Das Cardol vereinigt sich mit Basen, aber es hat nur ein höchst schwaches Vereinigungsstreben dazu, und leicht reducirbare Metalloxyde werden dadurch reducirt. Eine Lösung von Cardol in schwachem Alkohol wird nicht durch neutrales aber wohl durch basisches es-

sigsaures Bleioxyd gefällt, und der weisse Niederschlag löst sich leicht in Alkohol. Nach dem Auswaschen mit schwachem luftfreien Alkohol und nachherigen Trocknen im luftleeren Raume und darauf bei + 80° wird er von $\dot{Pb}C^4H^3O^3 + \dot{Pb}^5C^{42}H^{31}O^4$ ausgemacht, indem das Resultat der Analyse war:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	34,25	34,02
Wasserstoff	4,20	4,18
Sauerstoff	6,74	6,88
Bleioxyd	54,81	54,92.

Dieser Niederschlag ist also eine Verbindung von Cardol-Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd, worin das Cardol beim Eintritt kein Wasser abgegeben hat. Wird dieser Niederschlag mit Schwefelsäure behandelt, so entwickelt sich Essigsäure. Wahrscheinlich ist das essigsaure Bleioxyd-Glied basisch. Salpetersaures Silberoxyd übt keine Reaction aus, wird aber Ammoniak zugesetzt, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der sich jedoch bald wieder zersetzt unter Abscheidung von reducirtem Silber.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Cardol mit intensiv rother Farbe auf, indem das Cardol dadurch zersetzt wird, aber eine gepaarte Schwefelsäure bildet sich dabei nicht. Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Cardol in einen dickflüssigen, cochenillrothen Körper, welcher in wasserhaltigem kaustischen Kali und in Ammoniak unlöslich ist, der sich aber auflöst, wenn man Alkohol zusetzt, und welcher dann aus dieser Lösung durch essigsaures Bleioxyd mit violetter Farbe gefällt wird. Tropft man Cardol auf Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht, so bildet sich zuerst eine ziegelrothe Masse und darauf aus dieser

ein zinnoberrothes Pulver. In der Wärme entsteht daraus ein orangerothes Harz.

Uebergiesst man das Cardol mit einer etwas starken Kalilauge, so bildet sich daraus eine gelbe zähe Masse, welche sich allmälig darin auflöst, und die gebildete Lösung wird in der Luft intensiv blutroth, worauf sie mit Erd- und Metallsalzen rothe oder violette Niederschläge gibt. Wird die Lösung in Kali längere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt bei einer Temperatur von + 60° bis + 80°, so färbt sie sich rothbraun und beim Sättigen der Flüssigkeit mit Kohlensäure wird nun eine harzartige Verbindung abgeschieden, die sich in Aether auflöst. Wird diese Lösung verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so bleibt eine schwarzbraune Kali-Verbindung ungelöst zurück, während sich ein bedeutender Theil davon auflöst. Diese Lösung in Alkohol zeigt einen eigenthümlichen Dichroismus, weil sie im Durchsehen rothbraun ist, aber im reflectirten Lichte schön grün und undurchsichtig. Vermischt man diese Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, so wird ein rothbrauner, nach dem Trocknen zimmetfarbiger Niederschlag gebildet. Dieser Niederschlag ist unlöslich in Alkohol, aber löslich in Aether, und er wird aus dieser Lösung durch Alkohol niedergeschlagen. So gereinigt und getrocknet bei + 80° hat er sich nach der Formel $\dot{P}b^3(C^{42}H^{50}O^7)^2$ zusammengesetzt herausgestellt, indem die Analyse ergeben hatte:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	50,96	49,91
Wasserstoff	6,05	5,92
Sauerstoff	11,47	11,08
Bleioxyd	32,08	33,09.

Nach diesen Resultaten hat er sich also dadurch

gebildet, dass das Cardol 4 Atome Sauerstoff aufgenommen und damit 1 Atom Wasser und 1 Atom von dem neuen Körper gebildet hat.

Das Cardol ist in medicinischer Beziehung der wirksame Bestandtheil der Frucht von Anacardium occidentale, und es scheint nach den Versuchen, welche Städeler an sich selbst damit angestellt hat, auch das weit theurere Cantharidin nicht allein ersetzen, sondern selbst in vielen Fällen übertreffen zu können.

Cannabin. T. und H. Smith [1]) haben aus dem indischen Hanf, Cannabis indica, einen eigenthümlichen harzähnlichen, narkotisch wirkenden Körper ausgezogen, den sie *Cannabin* nennen. Die zerschnittene Pflanze wird zuerst mit Wasser digerirt, so lange sich dieses noch damit färbt, und der Rückstand darauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt. Die dann wieder getrocknete Pflanze wird mit starkem Alkohol behandelt und die erhaltene Lösung mit Kalkhydrat versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildet, den man abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure von Kalk befreit. Nachdem der abgeschiedene Gyps abfiltrirt worden ist, wird der Alkohol bis zur Trockne abdestillirt, und was nun zurückbleibt, ist das Cannabin. Dieser Körper hat in Masse eine braune Farbe, die aber in dünneren Schichten heller ist. Er schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verbrennt mit leuchtender Flamme.

Gratiolin und Digitalin. Walz [2]) hat Bereitungsmethoden für *Digitalin* und *Gratiolin* angegeben, und er findet zwischen diesen Körpern eine grosse Uebereinstimmung. Seine Bereitungsmethode des Digitalins ist wenig von der

1) Journ. de Ch. med. III, 417. Buchn. Repert. XLV, 72.
2) Jahrbuch für pract. Pharm. XIV, 20.

schon früher angewandten verschieden, aber dagegen ist sein Verfahren zur Darstellung des Gratiolins wesentlich abweichend von dem, welches Marchand[1]), der Entdecker dieses Körpers, angegeben hat, jedoch sehr ähnlich der Bereitung des Digitalins. Das Alkoholextract der Gratiola officinalis wird bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches Gratiolin u. s. w. auszieht. Die Lösung in Wasser wird mit basischem essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Blei durch Schwefelsäure und schwefelsaures Ammoniumoxyd niedergeschlagen. Aus der abfiltrirten Lösung wird das Gratiolin mit Gerbsäure ausgefällt, und das erhaltene gerbsaure Gratiolin durch frisch gefälltes Bleioxydhydrat in Alkohol zersetzt, welcher letztere dann das frei gewordene Gratiolin auflöst. Die Alkohollösung wird durch Blutlaugenkohle entfärbt, filtrirt und verdunstet, wobei das Gratiolin als eine krystallinische Masse erhalten wird.

Da der mit Alkohol ausgezogene Theil der Pflanze noch Gratiolin enthält, so empfiehlt Walz folgende bessere Methode für die Bereitung des Gratiolins: Die durch Kochen der Pflanze mit Wasser erhaltene Lösung wird in einer der Siedhitze nahen Temperatur mit fein geschlämmter Bleiglätte und 5 Procent Bleiessig behandelt, bis sie fast farblos geworden ist. Nachdem dann das Abgeschiedene abfiltrirt worden ist, wird das noch in der Lösung vorhandene Bleioxyd durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff abgeschieden, aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Gratiolin durch Gerbsäure ausgefällt und das dabei erhaltene gerbsaure Gratiolin auf die vorhin angeführte Weise behandelt.

1) Berzelius' Jahresb. 1847, S. 725.

Gentianin. Der Bestandtheil der Enzianswurzel, welcher von verschiedenen Chemikern die verschiedenen Namen: *Gentianin*, *Gentisin* und *Gentisinsäure* erhalten hat, ist in Redtenbacher's Laboratorium von Baumert[1]) untersucht. Dieses Gentianin wird auf die Weise bereitet, dass man zuerst den bitteren Bestandtheil aus der Wurzel mit Wasser auszieht, und darauf die wieder getrocknete Wurzel mit starkem Alkohol behandelt. Wird der Alkohol-Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, so wird noch etwas von dem bitter schmeckenden Bestandtheil u. s. w. ausgezogen, während das Gentianin, ein dem Caoutchouc ähnliches Harz, Fett und etwas von dem Bitterstoff ungelöst zurückbleiben. Das Fett wird mit Aether ausgezogen, und darauf wird das Gentianin durch wiederholte Umkrystallisationen mit Alkohol rein erhalten. Auf diese Weise erhält man $\frac{1}{2000}$ Gentianin vom Gewicht der Wurzel.

Das Gentianin krystallisirt in schmalen, hellgelben, ganz geschmacklosen Nadeln, und ist in Wasser so schwer löslich, dass ein Theil davon 3630 Theile Wasser erfordert, um bei + 16° aufgelöst zu werden. In Aether löst es sich leichter auf, aber am leichtesten wird es von siedendem Alkohol aufgelöst. Alkalien lösen es leicht und mit goldgelber Farbe auf. Es enthält kein Krystallwasser, indem man es bis zu 200° erhitzen kann, ohne dass es Wasser abgibt oder sonst zersetzt wird, wiewohl es in dieser Temperatur seinen Glanz verliert. Bei + 300° bis + 340° sublimirt es sich, wird aber dabei grösstentheils zersetzt. Nach den mit dem Gentianin selbst und den Verbindungen desselben ausgeführten Analysen glaubt Bau-

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXII, 105.

mert die Zusammensetzung mit der Formel $C^{14}H^{5}O^{5}$ auszudrücken, indem er das Gentianin in Procenten zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden		Berechnet	
C^{14}	65,05	64,09	65,04	65,11
H^{5}	4,45	4,24	4,10	3,87
O^{5}	30,80	30,67	30,86	31,02.

Das Gentianin hat keinen Einfluss auf Pflanzenfarben. Ungeachtet es sich sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien vereinigen kann, so glaubt Baumert doch, dass es den indifferenten Körpern angehöre. Aber was ist dann indifferent? Es treibt Kohlensäure aus einem Theil der kohlensauren Salze, aus anderen Verbindungen wird das Gentianin durch Kohlensäure ausgetrieben.

Die Verbindungen des Gentianins mit *Natron* krystallisiren leicht in goldgelben Nadeln, theils mit und theils ohne Wasser, und in dem ersteren Falle verwittern sie in der Luft. Sie reagiren alkalisch und sind in Wasser leichter löslich als das Gentianin selbst. Durch Wasser werden sie zersetzt in Gentianin, welches sich abscheidet, und in Natron, welches in der Luft Kohlensäure anzieht. Von Alkohol werden sie leicht aufgelöst, aber sie dürfen nicht viel gewaschen werden, weil sich dabei ihr Gehalt an Natron fortwährend vermindert, bis zuletzt nur noch reines Gentianin übrig ist. *Dreifach Gentianin-Natron*, $\dot{N}a + 3C^{14}H^{5}O^{5}$, wird durch Kochen des Gentianins mit kohlensaurem Natron und 90 procentigem Alkohol erhalten, worauf die Verbindung aus dem filtrirten Alkohol beim Erkalten in Nadeln anschiesst, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Wird diese Verbindung in Alkohol aufgelöst und die Lösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser mit der

Vorsicht versetzt, dass sich noch kein Gentianin abscheidet, so erhält man, wenn die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet und die zurückbleibende Masse mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen und die Lösung verdunstet wird, Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren *Zweifach Gentianin-Natron* sind = $\dot{N}a + 2C^{14}H^5O^5 + 8\dot{H}$. Bei + 100° verlieren diese Krystalle die in der Formel angegebenen 8 Atome Wasser. Als Baumert versuchte, das Gentianin mit kaustischem Natron zu kochen, so bekam er nach dem Verdunsten der Lösung bis zur Trockne und Behandeln der trocknen Masse mit absolutem Alkohol nicht eine Verbindung von 1 Atom Gentianin und 1 Atom Natron, sondern eine Verbindung von 2 Atomen Gentianin und 1 Atom Natron. Wird eine Lösung von Gentianin in Alkohol mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser gekocht, ohne dass sich dabei Gentianin abscheidet, so erhält man nach Baumert, wenn die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt und die filtrirte Lösung zur Krystallisation verdunstet wird, Krystalle von *Sechsfachem Gentianin-Natron*, = $\dot{N}a + 6C^{14}H^5O^5 + \dot{H}$. Diese Krystalle verlieren bei + 100° ihr Krystallwasser.

Die Verbindungen des Gentianins mit *Kali* sind sowohl in ihren Eigenschaften als auch in ihrer Krystallform denen des Natrons ähnlich. *Vierfaches Gentianin-Kali*, $\dot{K} + 4C^{14}H^5O^5 + 3\dot{H}$ wird erhalten, wenn man eine Lösung von Gentianin in Alkohol mit einer Lösung von kohlensaurem Kali in Wasser vermischt, aber so dass noch kein Gentianin abgeschieden wird. Verdunstet man dann die Flüssigkeit zur Trockne und behandelt die zurückgebliebene trockne

Masse mit 90 procentigem Alkohol, so krystallisirt aus diesem das verlangte Salz in sternförmig gruppirten goldgelben Nadeln aus. Die 3 Atome Wasser gehen daraus bei + 100° weg. Die Verbindung = $2\dot{K} + 5C^{14}H^5O^5 + 16\dot{H}$ bildet sich, wenn man Gentianin und kaustisches Kali so lange mit 90 procentigem Alkohol kocht, bis sich alles Gentianin aufgelöst hat. Aus der filtrirten Lösung schiesst dann das Salz in goldgelben seideglänzenden Nadeln an, welche bei + 100° die in der Formel angegebenen 16 Atome Wasser abgeben. Wird die Mutterlauge, aus welcher dieses Salz angeschossen ist, weiter verdunstet, so schiesst daraus *Zweifaches Gentianin-Kali*, $\dot{K} + 2C^{14}H^5O^5 + 5\dot{H}$, an, welches ebenfalls bei + 100° sein Krystallwasser abgibt. Eine Verbindung von 1 Atom Kali und 1 Atom Gentianin konnte Baumert nicht darstellen.

Gentianin-Baryt, $\dot{B}aC^{14}H^5O^5$, wird als ein flockiger orangerother Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung des Gentianins in Alkohol mit Barytwasser versetzt. In der Luft zieht es sehr begierig Kohlensäure an. Dieselbe Verbindung scheint sich auch zu bilden, wenn man Ammoniak zu einer Lösung von Gentianin und Chlorbarium oder essigsaurem Baryt in Spiritus setzt.

Gentianin-Bleioxyd. Eine Lösung von Gentianin in Alkohol wird nicht durch neutrales, aber wohl durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, und dieses bildet einen orangefarbigen Niederschlag. Der Gehalt an Bleioxyd in diesem Salz variirt sehr, je nach dem man bei der Bereitung verschieden verfahren hat.

Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure und schweflige

Säure wirken nicht auf Gentianin ein und sie lösen nicht mehr davon auf, wie blosses Wasser. Reibt man Gentianin mit wasserfreier Schwefelsäure zusammen, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, wenn eine Temperatur-Erhöhung dabei vermieden wird. Neutralisirt man dann die Lösung mit kohlensaurem Baryt, so kann das Gentianin wieder abgeschieden werden. Das erste Hydrat der Schwefelsäure löst das Gentianin mit gelber Farbe auf und Wasser scheidet es in gelben Flocken daraus wieder ab. Das Gentianin verändert sich nicht, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure selbst mehrere Tage lang kocht.

Reine Salpetersäure von 1,43 specif. Gewicht löst Gentianin mit dunkelgrüner Farbe auf, und Wasser scheidet dann ein grünes Pulver daraus ab, während die Flüssigkeit gelb übrig bleibt. Das Wasser muss allmälig zugesetzt werden, weil der Niederschlag sonst braun gefärbt erhalten wird. Dieser Niederschlag, Nitrogentianin. welcher *Nitrogentianin* genannt werden mag, zeigte sich, als er nach dem Trocknen unter einer Luftpumpe analysirt wurde, als eine Verbindung von 1 Atom Gentianin und 1 Atom Salpetersäure, indem er darin fand:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	45,60	45,72	45,90
H^5	2,54	2,53	2,73
N	7,76	—	7,65
O^{10}	44,10	—	43,72.

Aber nach weiterem Trocknen bei + 100° hatte er 3,97 Procent = 1 Atom Wasser verloren, und Baumert nimmt daher an, dass er nach der Bezeichnungsweise in der Substitutions-Theorie mit der Formel $C^{14}\left.\begin{matrix}H^4\\ \overset{....}{N}\end{matrix}\right\}O^5 + \dot{H}$ repräsentirt werden müsse, welche Formel ich jedoch in $C^{14}H^4O^4\overset{.....}{N} + \dot{H}$ verändern will. Für diese Ansicht spricht ausserdem der Um-

stand, dass wenn man das Nitrogentianin siedend in kaustischem Kali auflöst und die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, sich rothe Flocken abscheiden, welche sich nicht mehr, wie es mit Gentianin der Fall ist, in Alkohol auflösen. Es ist zu bedauern, dass diese Flocken nicht genauer studirt und analysirt worden sind. Das Nitrogentianin löst sich auch mit Leichtigkeit in Ammoniak auf und die Lösung hat eine rothe Farbe. Leitet man Ammoniakgas über Gentianin, so wird es von diesem absorbirt.

Behandelt man das Gentianin mit rauchender Salpetersäure auf die Weise, dass sich die Flüssigkeit erhitzt, so tritt eine so gewaltsame Reaction ein, dass sie zuweilen mit einer Feuer-Erscheinung begleitet ist und ein Theil von dem Körper verkohlt wird. Verhindert man dagegen die Temperatur-Erhöhung, so bekommt man eine rothe Lösung, woraus Wasser ein gelbes Pulver niederschlägt, welches unter einem Mikroscope als ein Gemisch von Prismen und unkrystallisirten Theilen erscheint. Dieser Niederschlag zeigte sich nach dem Auswaschen mit warmem Wasser bei der Analyse, wobei der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff darin bestimmt wurde, nach der Formel $C^{14}H^{4}N^{2}O^{10}$ zusammengesetzt. Ein zweites Mal, wo eine noch stärkere Salpetersäure angewandt wurde, bildete sich ein Körper, der einen anderen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff herausstellte, der mit der Formel $C^{14}H^{3}N^{2}O^{11}$ übereinstimmte, und also darlegt, dass dieses Reactions-Verhalten genauer geprüft werden muss. Setzt man die Einwirkung der Salpetersäure auf das Gentianin längere Zeit fort, so erhält man nur gasförmige Producte, aber Oxalsäure bildet sich dabei nicht.

Leitet man Chlorgas in die Lösung des Gentianins

in Alkohol, so scheiden sich hellgelbe Flocken ab, welche Chlor enthalten, und die Alkohollösung lässt darauf beim Verdunsten eine braune Harzmasse zurück.

Wird Gentianin mit kaustischem Kali geschmolzen, so färbt sich die Masse braun, ohne dass sich dabei ein Gas entwickelt. Wird dann die Masse in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so liefert der Alkohol beim Verdunsten nadelförmige Krystalle, welche, wie es scheinen will, eine eigenthümliche Säure sind, worin aber kein oxalsaures Kali enthalten ist.

Lactucarium. Ludwig[1]) hat in Wackenroder's Laboratorium eine von Thieme und Ruickholdt angefangene Untersuchung des aus Lactuca virosa erhaltenen und eingetrockneten Milchsafts fortgesetzt, welcher in seinem rohen Zustande *Lactucarium* genannt worden ist. Er hat gefunden, dass dieser Körper enthält:

Lactucon	44—53	Procent
Ein weiches Harz und Wachs	4	—
Lactucin, Lactucasäure und Oxalsäure	1	—
Eine nicht flüchtige Säure, die nicht bitter schmeckt, Silberoxyd reducirt, und einen der Valeriansäure ähnlichen Geruch besitzt	?	—
Eiweiss	7	—
Mannazucker	2	—
Einen bitter schmeckenden, indifferenten und in rhombischen Prismen krystallisirenden Körper	?	—
Asche, welche Kali, Natron, Mangan Eisen und wenig Kalk enthält	3—6	—

1) Archiv der Pharm. LI, 131.

Thieme und Ruickholdt, welche gleichwie Ludwig alle ihre Analysen mit der Annahme eines bestimmt unrichtigen Atomgewichts für Kohlenstoff, nämlich = 75,854, berechnen, haben nicht angegeben, auf welche Weise das von ihnen analysirte Lactucon bereitet worden war. Inzwischen geben sie Zusammensetzungsformeln an, welche von der von Lenoir[1]) sehr verschieden sind, nämlich Thieme und Ruickholdt C^8H^7O und Ludwig $C^{12}H^{10}O$. Lactucon.

Ludwig bereitet das Lactucon auf die Weise, dass er Lactucarium mit Wasser auszieht und das Ungelöste mit 90procentigem Alkohol behandelt. Die Lösung in Alkohol wird abfiltrirt, der Alkohol daraus abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt und dann mit Alkohol, woraus dann das Lactucon durch Umkrystallisationen rein erhalten wird. Aus dem Milchsaft wird es erhalten, wenn man ihn mit Wasser vermischt, worauf sich eine weisse käsige Masse abscheidet, welche dem grössten Theil nach Lactucon ist, welches daraus rein erhalten wird, wenn man sie mehrere Male mit Alkohol umkrystallisirt.

Den von Lenoir angegebenen Eigenschaften des Lactucons mag noch die von Ludwig bemerkte hinzugefügt werden, dass es beim Kochen mit Wasser zusammenbackt. Erhitzt man es in einer verschlossenen Glasröhre in einem Bade von Chlorzink, so ist es noch bei + 55° pulverförmig, aber bei + 70° schrumpft es kriechend zusammen und entwickelt bei + 90° saure aromatische Dämpfe. Der Gewichtsverlust ist bei + 100° nur unbedeutend; bei + 148° ist es zähe und terpenthinähnlich, bei + 160° ist es dickflüssig, zwischen + 180° und 190° dünnflüssig, durchsichtig, und es hat dann 2,11 Proc. an Gewicht

1) Berzelius' Jahresb. XXVII, 482.

verloren. Wird es darauf in Alkohol aufgelöst, so schiesst es daraus in gelben Warzen wieder an. Erhitzt man es in Wasserstoffgas bis zu + 190°, so verliert es 4,04 Proc. an Gewicht. Durch Kali wird es nicht verseift, aber beim Erwärmen bildet es damit eine braune balsamartige Masse. Durch Schwefelsäure wird es zersetzt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht löst es sich auf, einen gelben Körper bildend, der sich in Ammoniak auflöst, aber durch Essigsäure daraus wieder niedergeschlagen wird.

Bei der Analyse fand Ludwig solche procentische Zahlen, dass sie mit der Formel $C^{40}H^{34}O^{5}$ und theils mit $C^{40}H^{33}O^{4}$ übereinstimmten. Berechnet man sie aber nach einem richtigeren Atomgewicht für den Kohlenstoff, so stimmen jedoch die der letzteren Formel angehörenden Zahlen sehr nahe mit der Formel überein, welche zuerst Lenoir aufgestellt hat, nämlich mit $C^{40}H^{32}O^{4}$, und als Ludwig nachher selbst das zu den angeführten Analysen angewandte Lactucon noch von einem Harz reinigte, womit es sich verunreinigt zeigte, so bekam er dann bei der Analyse auch Zahlen, welche vollkommen mit der Formel von Lenoir übereinstimmten.

Wird Lactucarium mit seiner gleichen Gewichtsmenge eines Gemisches von 1 Theil Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser zusammen gerieben, und setzt man dann die 5fache Gewichtsmenge 84procentigen Alkohols hinzu, so erhält man beim Filtriren eine rothgelbe Flüssigkeit. Wird diese Flüssigkeit mit Kalkhydrat behandelt, der gefällte Gyps abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt und nach dem Filtriren der Alkohol abdestillirt, so bleibt beim Behandeln des Rückstandes mit siedendem Wasser Lactucon ungelöst zurück, während andere Stoffe, haupt-

sächlich Lactucin und Lactucasäure von dem siedenden Wasser aufgelöst werden.

Das *Lactucin* schiesst beim Erkalten der siedend filtrirten Lösung in Krystallschuppen an, welche durch Wiederauflösen in siedendem Wasser und Umkrystallisiren weiss und rein erhalten werden. Es ist neutral, und wird weder durch neutrales noch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, so wie auch nicht durch essigsaures Eisenoxyd, Eisenchlorid oder durch Jod. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit in der Kälte eine farblose Lösung die sich aber in der Wärme leicht schwarz färbt. Salpetersaures Silberoxyd wird dadurch nicht reducirt, setzt man aber kaustisches Natron hinzu, so reducirt sich das Silber beim Erwärmen. Ebenso wird Kupferoxydul abgeschieden, wenn man es in der Wärme mit schwefelsaurem Kupferoxyd und kaustischem Natron behandelt. Kaustisches Natron wirkt in der Kälte nicht darauf ein, aber in der Wärme bildet es damit eine gelbe Lösung. In der Wärme schmilzt das Lactucin, ohne sich zu färben. Lactucin

Die *Lactucasäure* ist in der Mutterlauge enthalten, Lactucasäure. woraus sich das Lactucin abgesetzt hat. So weit, wie es Ludwig glückte, sie rein darzustellen, bildet sie eine leichtlösliche, hellgelbe, nach längerer Zeit krystallisirende Masse. Ihre concentrirte Lösung röthet Lackmuspapier und hat einen bitteren Geschmack. Durch Natron, Ammoniak, Baryt und Kalk werden ihre Lösungen roth gefärbt, wobei sich aber kein Ammoniak entwickelt. Vermischt man eine Lösung dieser Säure mit Kupfervitriol und kaustischem Natron, so schlägt sich beim Erhitzen daraus Kupferoxydul nieder, welche Reduction nicht von einem Zuckergehalt herzurühren scheint, weil die Lösung

der Säure, wenn man sie mit Hefe versetzt, nicht in Gährung gebracht werden kann. Die Lösung dieser Säure in Wasser wird durch essigsaures Bleioxyd weiss gefällt und der Niederschlag löst sich im Anfange beim Umrühren wieder auf, aber auf Zusatz von noch mehr Bleizucker wird er zuletzt permanent. Salpetersaures Silberoxyd bringt keine Fällung in der Lösung hervor, wird aber Ammoniak hinzugesetzt, so scheidet sich reducirtes Silber ab. Essigsaures Eisenoxyd gibt einen weissen Niederschlag, wenn man es mit einer hinreichenden Menge Lactucasäure versetzt, und dieser Niederschlag löst sich in freier Essigsäure auf. Concentrirte Schwefelsäure färbt diese Säure in der Kälte gelb, und darauf wird sie in der Wärme schwarz unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Ludwig hat ferner auch noch einige Reactions-Verhältnisse von einigen der anderen im Lactucarium vorhandenen und vorhin angeführten Bestandtheile mitgetheilt, die ich hier jedoch nicht anführe, weil sie noch zu keinen positiven Resultaten geführt haben.

Tabaksäure existirt nicht.

In Betreff der im Tabakssaft enthaltenen Säure, von der kürzlich Barral [1]) angegeben hatte, dass sie eine eigenthümliche Säure sey, welche derselbe Tabaksäure nannte, hat nun Goupil [2]) angezeigt, dass er ungeachtet aller Mühe die Darstellung dieser Säure vergebens versucht habe, und dass er anstatt derselben nicht allein die schon früher von Vauquelin darin bemerkte Aepfelsäure, sondern auch Citronensäure erhalten habe.

Santonin.

Cerutti [3]) bereitet das Santonin auf folgende Weise:

1) Berzelius Jahresb. XXVI, 518.
2) Comptes rend. XXIII, 51.
3) Archiv der Pharm. LII, 148.

Man kocht 2 Pfund Wurmsamen mit Wasser und setzt dann so viel Kalk hinzu, bis die Flüssigkeit eine rothe Farbe angenommen hat. Die Lösung wird nun abfiltrirt und der Rückstand noch ein Mal auf dieselbe Weise behandelt. Die geklärten Flüssigkeiten werden vermischt, bis zum Extract verdunstet, dieses durch ein wollenes Tuch in eine Abdampfschale filtrirt und in der Wärme mit 7 Drachmen oder mit so vieler Salzsäure behandelt, dass die Flüssigkeit schwach Lackmuspapier röthet. Dabei scheidet sich ein Harz ab, welches aber ein wenig Santonin enthält. Die Lösung wird filtrirt, mit vielem Wasser verdünnt und gekocht. Dabei scheidet sich das Santonin in gelbbraunen Körnern ab, welche auf der Oberfläche schwimmen. Diese werden gesammelt, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und erkalten gelassen, wobei sich das Santonin wieder abscheidet. Man sammelt es nun auf einem Filtrum, wäscht es mit schwachem Spiritus ab und presst es zwischen Löschpapier aus. Auf diese Weise wurde ½ Unze Santonin in perlmutterglänzenden, gelben Blättern erhalten, welche bitter schmeckten. Durch Auflösen in Alkohol und neue Behandlung der Lösung mit Thierkohle wurde es beim Krystallisiren der filtrirten Lösung in fadenförmigen, strahlenförmig vereinigten, farblosen Nadeln erhalten.

Heldt [1]) hat eine ausführliche und genaue Untersuchung des Santonins ausgeführt. Aus Alkohol schiesst dieser Körper in Prismen an, welche dem rhombischen System angehören. Aus Aether krystallisirt er in rhombischen Tafeln. Er löst sich in 5000 Theilen Wasser von 70°,5 und in 250 Theilen sie-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 10.

dendem Wasser, woraus er beim Erkalten in kleinen, perlmutterglänzenden, schön irisirenden Schuppen anschiesst. Im Uebrigen sind die von Santonin angeführten Eigenschaften mit denen übereinstimmend, welche schon früher Trommsdorff [1]) mitgetheilt hat. Nach einer Mittelzahl von 4 unter sich übereinstimmenden Analysen des Santonins, welches theils geschmolzen, und theils aus Alkohol, Aether und Wasser krystallisirt worden war, fand Heldt darin 73,34 Procent Kohlenstoff, 7,34 Proc. Wasserstoff und 19,32 Proc. Sauerstoff. Dieses Resultat führt zu demselben einfachen Verhältnisse zwischen den Atomen, welches aus den früheren Analysen von Liebig und Ettling folgte, nämlich = C^5H^5O. Das Atomgewicht desselben ist jedoch 6 Mal so gross und wird demnach durch die Formel $C^{30}H^{18}O^6$ ausgedrückt, wie sich dieses aus dem Folgenden sogleich ergeben wird.

Kocht man Santonin mit kaustischem Kali, so löst es sich auf, ohne beim Erkalten wieder abgeschieden zu werden. Beim Neutralisiren dieser Lösung mit einer stärkeren Säure scheidet sich das Santonin krystallinisch wieder ab; wendet man jedoch dazu Essigsäure an, so findet diese Abscheidung nicht sogleich statt, sondern es bildet sich erst nach einigen Tagen eine reichliche Krystallisation. Das hierbei wieder abgeschiedene Santonin stimmte sowohl in Betreff der Zusammensetzung als auch allen anderen Eigenschaften nach mit gewöhnlichem Santonin überein, mit Ausnahme der, dass es nach dem Schmelzen beim Erkalten nicht ein krystallinisches Ansehen wieder annimmt, wie dieses der Fall mit dem Santonin ist, welches durch Krystallisation aus Alkohol, Aether und Wasser er-

---

1) Berzelius Jahresb. XV, 329.

halten wird. Das so behandelte Santonin kann jedoch in den krystallinischen Zustand zurückgeführt werden, wenn man es nur mit den Dämpfen von Spiritus oder Aether in Berührung bringt.

Weisses Santonin färbt sich im Sonnenlichte gelb, und diese Farben-Veränderung hat darin seinen Grund, dass es eine andere Krystallform, wie die ursprüngliche annimmt. Das gelbe Santonin hat dieselbe Zusammensetzung, wie das farblose, und ist in seinen übrigen Verhältnissen auch damit übereinstimmend, so dass es sich nur durch sein Verhalten gegen Kali davon unterscheidet, indem es damit, wenn man es damit in Alkohol kocht, eine gelbe Lösung bildet, während das farblose Santonin unter denselben Umständen eine rothe Lösung bildet. Durch Salzsäure wird jedoch aus dieser Lösung farbloses Santonin niedergeschlagen.

Santonin-Natron, $\dot{Na}C^{30}H^{18}O^{6} + 8\dot{H}$, wird erhalten, wenn man trocknes kohlensaures Natron so lange mit einer Lösung von Santonin in Alkohol digerirt, bis die anfänglich carminrothe Farbe der Flüssigkeit verschwunden und diese farblos geworden ist. Die Flüssigkeit wird dann bei $+ 37^{0}$ bis zur Trockne verdunstet, die trockne Masse mit wasserfreiem Alkohol behandelt, die Lösung von zurückgebliebenem kohlensaurem Natron abfiltrirt und verdunstet, wobei das Santonin-Natron in Gestalt von feinen, zusammengewebten Nadeln zurückbleibt, welche, wenn man sie in Wasser wieder auflöst und die Lösung verdunstet, grosse rhombische Prismen liefern. Bei $+ 100^{0}$ verliert diese Verbindung 7 Atome Wasser, aber das letzte Wasseratom geht erst in höherer Temperatur daraus weg, wobei die Verbindung eine carminrothe Farbe annimmt. Die weisse Farbe der Ver-

bindung wird jedoch wieder hergestellt, wenn diese Gelegenheit bekommt, Wasser anzuziehen und sich damit zu vereinigen.

Santonin-Kali wird eben so bereitet wie die Natron-Verbindung. Es krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Es ist analysirt worden.

Santonin-Ammoniak scheint nicht zu existiren, indem es weder auf nassem noch auf trocknem Wege erhalten werden konnte.

Santonin-Kalk ist bei + 100° getrocknet = $\dot{C}aC^{30}H^{18}O^{6}+\dot{H}$. Er bildet sich, wenn man eine Lösung von Santonin in Alkohol mit Kalkhydrat digerirt, bis die ursprünglich rothe Farbe der Lösung verschwunden ist. Die nun farblose Flüssigkeit wird filtrirt und dann zur Trockne verdunstet, wobei überschüssiger Kalk Kohlensäure aus der Luft anzieht. Die erhaltene Masse wird in Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und verdunstet, wobei die Verbindung in Gestalt einer weissen, seideglänzenden Masse zurückbleibt, welche alkalisch schmeckt und sich nicht mehr durch die Kohlensäure der Luft verändert. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man concentrirte Lösungen von Chlorcalcium und Santonin-Kali vermischt, indem sie sich dabei weiss niederschlägt. In höherer Temperatur wird die Verbindung rubinroth, wobei sich aber ein wenig Santonin verflüchtigt.

Santonin-Baryt ist bei + 100° getrocknet = $\dot{B}aC^{30}H^{18}O^{6}+\dot{H}$. Diese Verbindung wird eben so bereitet, wie die von Kalk. Sie bildet eine weisse gallertartige Kruste, welche sich beim Trocknen in ein weisses, voluminöses, alkalisch schmeckendes Pulver verwandelt.

Santonin-Bleioxyd ist nach dem Trocknen bei + 100° = $\dot{P}bC^{30}H^{18}O^{6}$, und wird als ein weisser Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von Bleizucker mit Santonin fällt. Bei der Analyse wurde der Gehalt an Bleioxyd darin zu 31,18 Procent gefunden, also gerade so gross, wie die Formel voraussetzt.

Chlor und Santonin. Wird Santonin in Wasser aufgeschlämmt und dann Chlorgas hineingeleitet, so überzieht es sich nur mit einer weissen Kruste. Ist das Santonin in Alkohol aufgelöst, so wird es durch Chlor in ein rothgelbes Harz verwandelt, und leitet man Chlor über schmelzendes Santonin, so bildet sich Chlorwasserstoffsäure, und das Santonin wird in ein braunes Harz verwandelt. Löst man dagegen Santonin in Salzsäure, welche mit etwas Alkohol vermischt worden ist, und setzt man dann unter fortwährendem Umrühren chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu der warm erhaltenen Lösung, so scheidet sich eine neue Verbindung ab in Gestalt einer weissen unkrystallinischen Masse, welche, wenn man sie in absolutem Alkohol auflöst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt, in kleinen weissen glänzenden Prismen wieder anschiesst. Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol und in Aether auf, aber in Wasser ist sie unauflöslich. Die Lösung in Alkohol schmeckt bitter. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen, aber sie können nicht ohne Zersetzung sublimirt werden. Beim Digeriren mit Kali und Alkohol lösen sie sich mit rother Farbe auf, indem sie dabei in ein Harz verwandelt werden. Setzt man die Krystalle dem Einfluss des Sonnenlichts aus, so nehmen sie eine rothe und darauf braune Farbe an. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird durch die Formel $C^{30}H^{16}ClO^{6}$ ausgedrückt, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{30}	57,50	57,45
H^{16}	5,35	5,05
Cl	21,80	22,33
O^{6}	15,35	15,17.

Diese Verbindung scheint sich demnach dadurch gebildet zu haben, dass in dem Santonin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt worden ist.

Brom und Santonin. Uebergiesst man Santonin mit wenig Wasser und setzt man dann Brom hinzu, so bildet sich eine grosse Menge von einem orangerothen Harz. Setzt man Brom tropfenweise zu einer verdünnten Lösung des Santonins in Alkohol, indem das Gemische fortwährend abgekühlt wird, so bekommt man wohl bei der freiwilligen Verdunstung der Flüssigkeit ein Harz, aber ausserdem auch eine krystallisirte Brom-haltige Verbindung, welche von dem Harz dadurch rein erhalten wird, dass man sie mit Alkohol behandelt. Diese Verbindung verhält sich der von Chlor analog, aber sie ist nicht analytisch untersucht worden.

Wird *Jod* mit einer Lösung von Santonin in Alkohol gekocht, so übt es keine Wirkung auf das Santonin aus. Schmilzt man sie zusammen, so erhält man eine dunkle Masse, die in Alkohol mit rother Farbe auflöslich ist.

Das Santonin kann über *Schwefel* geschmolzen werden, ohne dass es sich verändert, aber in stärkerer Hitze entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff.

Legt man *Phosphor* auf geschmolzenes Santonin, so entzündet er sich im Augenblick der Berührung, und das Santonin wird in ein dunkelbraunes Harz verwandelt.

Essigsäure löst Santonin in der Wärme ziemlich leicht auf, aber beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das Santonin unverändert daraus wieder ab.

Verdünnte Salzsäure löst Santonin wenig auf, aber concentrirte leichter in der Wärme, und beim Erkalten schiesst aus der Lösung unverändertes Santonin an. Digerirt man Santonin längere Zeit mit einer concentrirten Salzsäure, so scheiden sich auf dem Boden des Gefässes gelbe ölartige Tropfen ab, die beim Erkalten der Flüssigkeit zu einem Harz erstarren. Setzt man Wasser zu der vom Harz abfiltrirten Flüssigkeit, so scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag daraus ab, welcher bald nachher roth wird, und in der Lösung ist dann kein Zucker enthalten.

Mit *Aethyloxyd* konnte keine Verbindung des Santonins dargestellt werden.

Verdünnte *Schwefelsäure* löst das Santonin nur auf, ohne dass eine Zersetzung stattfindet. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit roth und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein braunes Harz ab.

Rauchende *Salpetersäure* löst Santonin in der Wärme unverändert auf. Setzt man die Behandlung mit concentrirter Salpetersäure längere Zeit in der Wärme fort, so wird das Santonin zuletzt in Bernsteinsäure verwandelt und unter den flüchtigen, dabei sich entwickelnden Producten findet sich auch Cyanwasserstoffsäure.

Durch *chromsaures Kali* und verdünnte Schwefelsäure erleidet das Santonin wenig Einwirkung. Wendet man dagegen concentrirte Schwefelsäure an, so entwickelt sich reichlich Kohlensäuregas.

Wird Santonin mit *wasserfreier Phosphorsäure* erhitzt, so bekommt man eine gelbe Flüssigkeit, woraus sich beim Erkalten ein Harz abscheidet.

Bleisuperoxyd und Santonin wirken beim Erhitzen heftig auf einander ein, indem eine Flüssigkeit überdestillirt, welche Santonin und ein Harz absetzt.

Uebermangansaures Kali und Schwefelsäure zersetzen nicht Santonin; erhitzt man aber eine concentrirte Lösung des Santonins in Alkohol mit diesem Salz und Salpetersäure, so erhält man beim Erkalten Krystalle von Salpeter, die von einer ölartigen Schicht bedeckt werden, welche bald nachher zu einer weissen Masse erstarrt, und welche durch Auflösen in Alkohol krystallisirt erhalten werden kann.

Leitet man *Schwefelwasserstoff* in eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von Santonin in Alkohol, so erfährt dieses, selbst nach längerer Zeit keine Veränderung.

Myronsäure des Senfs in Frage gestellt.

In einer ziemlich ausführlichen Abhandlung über die chemischen Reactions-Verhältnisse gewisser im schwarzen und weissen Senf enthaltenen, näheren Bestandtheile hat Armann[1]) angegeben, wie er vergebens gesucht habe, das Kalisalz der Myronsäure darzustellen, welches nach Barral's Angaben in dem schwarzen Senf enthalten sein sollte. Inzwischen hat Winckler darauf erwiedert, dass er myronsaures Kali bekommen habe, und dass dieses von ihm bereitete Salz viel Senföl entwickele, wenn man es mit Synaptas und Wasser behandelt.

Producte der Weingährung. Wasserfreier Alkohol.

Drinkwater[2]) und Casoria[3]) haben gezeigt, dass man durch Destillation von Branntwein über wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd das Wasser daraus ziemlich vollständig wegnehmen und dadurch

---

1) Jahrb. für pract. Pharm. XV, 167.

2) Memoirs and Proceedings of the chemical Society. Part. XXII, p. 457.

3) Journ. für pract. Chem. XL, 186.

also fast wasserfreien Alkohol bereiten kann. Der erstere hat jedoch gezeigt, dass die letzten Reste von Wasser auf diese Weise nicht daraus entfernt werden können, und er hat, gleichwie auch Wackenroder [1]), in der Behandlung mit kaustischem Kalk das beste Verfahren erkannt, um einen völlig reine Alkohol zu bereiten. Wackenroder hat bei zwei Wägungen (ausgeführt bei + 21° und bei 27″ 11‴ Par. Lin. Barometerhöhe) gefunden, dass der wasserfreie Alkohol, wie er ihn bereitet hatte, ein specif. Gewicht von 0,79047 besitzt, während dieses von Drinkwater (bei + 60°F. und 29,81 Zoll Barometerhöhe) nach einen Mittel von 4 Wägungen = 0,793811 gefunden wurde. Kopp [2]) hat bei einer Untersuchung der Ausdehnung des Alkohols denselben Gegenstand behandelt, und er hat bei 14° das specif. Gewicht = 0,79821 gefunden, was auf 0° reducirt 0,80950 gibt. Kopp hatte seinen reinen Alkohol durch Destillation über Chlorcalcium dargestellt. Er kochte unter 760mm Barometerhöhe bei +79°,1, und bei 0° hatte er ein specifisches Volum von 56,825, wenn H = 1, und 710,32, wenn O = 100 angenommen wird.

Saures schwefelsaures Aethyloxyd.

Millon [3]) gibt an, dass die Bildung des sauren schwefelsauren Aethyloxyds abhängig ist 1) von dem wechselseitigen Quantitäts-Verhältnisse zwischen Alkohol und Schwefelsäure, 2) von der Temperatur, welche bei der Vermischung derselben angewandt wird, 3) von der Temperatur-Erhöhung, welche durch ihre Vermischung hervorgebracht wird, und 4) von der Zeit, in welcher man sie auf einander einwirken lässt. Einige Versuche

1) Archiv der Pharm. L, 162.
2) Poggend. Ann. LXXII, 54.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 227.

von mir, welche ausweisen, dass wahrscheinlich eine andere isomerische Modification von dem sauren schwefelsauren Aethyloxyd, wie die gewöhnlich beschriebene, im Anfang der Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf einander gebildet wird, findet sich in Berzelius' Jahresberichte XXV, 749, mitgetheilt.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salpetrigsaures und salpetersaures Aethyloxyd.

E. Kopp [1]) hat das Reactions-Verhalten genauer studirt, welches stattfindet, wenn salpetrigsaures Aethyloxyd und Schwefelwasserstoff zersetzend auf einander einwirken, indem er vermuthete, dass dabei neue organische Basen gebildet werden würden. Er fand, dass sich salpetrigsaures Aethyloxyd mit Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel in Alkohol, Ammoniak und Wasser verwandelt, dass aber bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salpetersaures Aethyloxyd dagegen Aethyl-Sulfhydrat (Mercaptan), Ammoniak und Wasser, ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel, hervorgebracht werden.

Einwirkung des Jods auf Kalium-Aethyloxysulfocarbonat etc.

Desains [2]) hat die Einwirkung von Jod auf Kalium-Aethyloxysulfocarbonat (xanthogensaures Kali) untersucht. Setzt man Jod nur so lange zu einer Lösung dieses Salzes in Alkohol, dass sie noch farblos bleibt, und überlässt man die Flüssigkeit dann der freiwilligen Verdunstung, so setzen sich schuppige Krystalle daraus ab, welche durch Waschen mit Wasser frei von Jodkalium erhalten werden. Diese Krystalle schmelzen durch die Wärme der Hand zu einem gelben in Wasser unauflöslichen Oel, welches einen angenehmen Geruch besitzt. Setzt man Jod zu einer Lösung des Kaliumsalzes in Wasser, so scheidet sich die fragliche Verbindung in Gestalt eines

1) Revue Scientifique. XXVII, 290.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 496.

weissen Pulvers ab. Desains fand diese Verbindung nach einem Mittel seiner Analysen zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^6	29,1	29,75
H^5	4,2	4,13
S^4	53,5	52,90
O^2	13,2	13,22,

und er ist der Ansicht, dass sie die Aethyloxyd-Verbindung einer neuen Säure sey, welche mit der Formel $C^4H^5O + C^2S^4O$ repräsentirt werde. Da aber dieser Körper durch Kali so zersetzt wird, dass sich dabei wieder Kalium-Aethyloxysulfocarbonat bildet, so scheint seine Vorstellung über die rationelle Zusammensetzung dieses Korpers nicht die richtige zu sein. Ohne bestimmt an meiner Ansicht festzuhalten, würde ich vermuthen, dass diese Verbindung (wenn wir C^4H^5 mit Ae ausdrücken) entweder als $\ddot{A}e + 2\overset{\prime\prime}{C}$ oder $\ddot{A}e\overset{\prime\prime}{C}^2 + \acute{A}e\overset{\prime\prime}{C}^2$ angesehen werden müsse. Diese beiden Formeln enthalten ein höheres Oxyd, als wir bis jetzt kennen. Aber da uns von dem Aethyloxyd ein höheres Sulfuret bekannt ist, so halte ich die letztere Formel für wahrscheinlicher, sowohl wegen der Zusammensetzungsart selbst als auch wegen der dadurch deutlichen Erklärung der Wiederbildung von xanthogensaurem Kali daraus bei der Behandlung mit Kalilauge. Bei Annahme dieser letzten Formel würde diese Verbindung *Aethylsuperoxy-Sulfocarbonat* genannt werden müssen. Sie ist ziemlich unveränderlich, weil man Chlorwasserstoffsäure darüber abdestilliren kann, ohne sie zu verändern. Durch Schwefelsäure wird sie selbst in der Kälte zersetzt, wobei sich schweflige Säure entwickelt. In der Wärme zersetzt

Aethyloxy-Sulfocarbonat.

sie sich in Aethyloxy-Sulfocarbonat, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure und Schwefel.

Behandelt man sie mit absolutem Alkohol, der mit Ammoniakgas gesättigt worden ist, so bildet sich eine rothbraune Lösung, aus welcher sich Schwefel absetzt. Wird sie von diesem abfiltrirt und im luftleeren Raume verdunsten gelassen, so trocknet sie zu einer krystallinischen Masse ein, welche sich jedoch durch ihr Verhalten gegen Aether als ein Gemisch von zwei Körpern herausstellte, die aber noch nicht genauer untersucht worden sind.

Durch Behandeln von *Methyloxy-Sulfocarbonat* mit Jod bekam Desain eine ölartige Flüssigkeit, welche nach dem Waschen und Trocknen analysirt wurde, und dabei eine Zusammensetzung herausstellte, welche, so weit sie aus den Bestimmungen ihres Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff abgeleitet werden kann, mit der Formel $\ddot{M}e\ddot{C}^2 + 2\overset{''}{M}e\overset{''}{C}^2$ ausgedrückt wird, während sie Desains durch die Formel $C^2H^3O + C^2S^4O$ repräsentirt. Diese Verbindung, welche, wenn die von mir vorgeschlagene Zusammensetzungsformel die richtige ist, in Uebereinstimmung mit der Aethyl-Verbindung *Methylsuperoxy-Sulfocarbonat* genannt werden muss, ist übrigens von Desains nicht weiter auf ihre Verhältnisse studirt worden.

Methylsuperoxy-Sulfocarbonat.

Ausserdem hat Desains einige analoge Verbindungen aus der Amylreihe dargestellt. Reibt man Amylalkohol in einem Mörser mit Kalihydrat zusammen, und setzt man dabei Schwefelkohlenstoff bis zu einem geringen Ueberschuss hinzu, so erhält man ein Salz, d. h. Kalium-Amyloxy-Sulfocarbonat, welches in der Amylreihe dem xanthogensauren Kali der Aethylreihe entspricht, und welches, wenn man ein wenig Wasser zusetzt und die Masse mit Jod behan-

delt, auf der Oberfläche ein riechendes gelbes Oel abscheidet. Wird dieses Oel mit einer Pipette abgenommen, gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, so ist es rein. Bei der Analyse wurde der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff darin in einem solchen Verhältnisse gefunden, dass sie sehr nahe mit der Formel $\dot{A}my\breve{C}^2 + 2\acute{A}my\acute{\acute{C}}^2$ (worin $C^{10}H^{11}$ = Amy) übereinstimmen und also ein *Amylsuperoxy-Sulfocarbonat* ausweisen. Desains gibt übrigens dafür die Formel $C^{10}H^{11}O + C^2S^4O$. Amylsuperoxy-Sulfocarbonat.

Wird diese Amylverbindung einer Temperatur von + 187° ausgesetzt, so destillirt eine bernsteingelbe Flüssigkeit über, welche einen starken Aethergeruch hat, und welche sich bei der Analyse auf Kohlenstoff und Wasserstoff so zusammengesetzt auswies, dass man dafür die Formel $\dot{A}my\breve{C} + 2\acute{A}my\acute{\acute{C}}$ vermuthen kann, und dass sie also eine *Amyloxy-Sulfocarbonat* ist. Desains gibt $C^{10}H^{11}O + CS^2$ als Formel dafür an. Amyloxy-Sulfocarbonat.

Cloëz[1]) hat Serulla's Phosphorchlorosulfuret mit Alkohol behandelt und er hat dadurch eine Verbindung hervorgebracht, welche er Acide sulfoxyphosphovinique nennt. Specielle Verhältnisse sind nicht darüber mitgetheilt worden, sondern Cloëz gibt dafür nur die Formel = $C^4H^{10}O + \overset{''}{\dot{P}} + 2\dot{H}$ an und die Eigenschaft derselben, dass das in der Formel angegebene Wasser durch eine Base ersetzt werden könne. Diese Verbindung gehört jedoch handgreiflich in die Klasse von Verbindungen, wie das Natronsalz, welches von Wurtz entdeckt worden ist, und welches S. 123 angeführt wurde. Die Wasserquantität, welche durch Saures Aethyloxy-Sulfophosphat.

---

1) Comptes rend. XXIV, 388.

Basen ersetzt werden kann, weist ausserdem aus, dass diese Verbindung dieselbe Sättigungscapacität hat, wie das von Pelouze entdeckte phosphorsaure Aethyloxyd. Geben wir auf diesen Umstand gestützt dieser Verbindung eine Zusammensetzungsformel, die mit den Ansichten im Einklang steht, welche mir die alleinig consequenten erscheinen, so folgt, dass sie $= 3(\dot{A}e + 2\dot{\bar{H}})\ddot{\bar{P}} + (\acute{A}e + 2\acute{\bar{H}})\overset{\prime\prime\prime}{\bar{P}}$ werden muss, und darauf gründet sich die angeführte Benennung *Saures Aethyloxy-Sulfocarbonat.* Für ein Barytsalz dieser Säure gibt Cloëz eine Formel, welche, wenn man sie nach diesen Ansichten umschreibt, $= 3(\dot{A}e + 2\dot{B}a)\ddot{\bar{P}} + (\acute{A}e + 2\acute{B}a)\overset{\prime\prime\prime}{\bar{P}} + \dot{\bar{H}}$ wird.

Durch Behandlung des Phosphorchlorosulfurets mit Holzalkohol und mit Amylalkohol sollen saure Methyl- und Amyloxy-Sulfophosphate erhalten werden.

Selenwasserstoff mit Selenäthyl.

Siemens[1]) hat durch Destillation von Kaliumselenhydrat ($KSe + \bar{H}Se$) mit schwefelsaurer Aethyloxyd-Kalkerde eine Verbindung von Selenwasserstoff und Selenäthyl $= C^4\bar{H}^{10}Se + \bar{H}Se$ dargestellt, welche er Selenmercaptan nennt. Werden die Lösungen jener Körper vermischt und destillirt, so wird anfangs Selenwasserstoff frei, und darauf destillirt eine gelbe schwere, übelriechende Flüssigkeit mit Wasser über. Diese Flüssigkeit wird durch Chlorcalcium von Wasser befreit und dann einer fractionirten Destillation unterworfen, wodurch sie zu zwei Flüssigkeiten geschieden wird, von denen eine sehr flüchtig ist und die andere erst in höherer Temperatur überdestillirt. Diese letztere ist Selenäthyl und die erstere die Verbindung desselben mit Selenwasserstoff.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 360.

Diese Verbindung von Selenäthyl mit Selenwasserstoff ist farblos, dünnflüssig und riecht etwas ähnlich den Kakodyl-Verbindungen. Sie ist schwerer als Wasser, kocht bei + 100°, entzündet sich leicht und verbrennt dann mit Entwickelung von weissen und rothen Dämpfen, welche von Selen und seleniger Säure ausgemacht werden. Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd bildet sich eine gelbe, leicht schmelzbare Verbindung, die sich in warmem Alkohol auflöst und sich daraus wieder in einem unkrystallisirten Zustande abscheidet.

Pierre[1]) hat die Ausdehnung des Elaylchlorürs untersucht. Er bereitet diesen Körper dadurch, dass er Chlor bei schwachem Lichte auf im Ueberschuss vorhandenes ölbildendes Gas einwirken lässt mit der Vorkehrung, dass das dabei sich condensirende Product von Wasser bedeckt erhalten wird. Nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser wird es mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und dann davon wieder abdestillirt. Diese letzte Behandlung wird darauf noch so oft wiederholt, als sich die Säure noch dabei färbt. Hierauf wird es über kaustischem Kalk und dann wieder über Schwefelsäure destillirt, mit Wasser gewaschen und nun über Chlorcalcium rectificirt. Es ist dann eine farblose Flüssigkeit, welche unter 761mm,9 Barometerhöhe kocht, und welche bei 0°, das specif. Gewicht des Wassers als Einheit angenommen, ein specif. Gewicht von 1,28034 hat. Bei — 25° ist sie noch durchsichtig und flüssig. Bei der Analyse fand sie Pierre folgendermaassen zusammengesetzt: Elaylchlorür.

	Gefunden	Berechnet
C^2	24,16	24,26
H^2	4,29	4,05
Cl	71,55	71,69.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 37.

Nachher hat Pierre [1]) angegeben, dass wenn man dieses Elaylchlorür mit Chlor behandelt, eine früher nicht bemerkte Verbindung gebildet wird, die noch bei 0° flüssig ist, unter 763mm55 Barometerhöhe bei + 153°,8 kocht, und bei 0° ein specif. Gewicht von 1,66267 hat. Sie riecht angenehm und etwas süsslich, schmeckt süss und etwas brennend, wiewohl weit weniger als das Elaylchlorür. Das specifische Gewicht des Gases dieser Flüssigkeit wurde bei + 208°,6 bestimmt und = 7,087 gefunden. Wird dasselbe nach der Formel C^4HCl^5 mit der Annahme berechnet, dass diese 4 Volumen repräsentirt, so bekommt man die Zahl 7,101. Durch kaustisches Kali wird sie zersetzt unter Bildung von Kohlenchlorid (CCl), Chlorcalcium und Wasser. Bei der Analyse fand sie Pierre zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	11,75	4—8	11,87
Wasserstoff	0,60	1—2	0,49
Chlor	87,58	5—10	87,64.

Pierre glaubt, dass diese Verbindung durch die Formel C^4HCl^5 repräsentirt werde, aber er selbst gibt derselben keinen rationellen Namen. Meiner Ansicht nach muss die Anzahl der Atome verdoppelt werden, indem man dann eine Verbindung von 1 Atom Elaylchlorür mit 3 Atomen Oxalchlorid daraus aufstellen kann, deren Formel = $C^2H^2Cl + 3CCl^3$ ist. Die rationelle Bezeichnung wird dann *Chlorelayl-Trioxalchlorid.*

Einwirkung des Chlors auf Holzalkohol.

Bouis [2]) hat das Verhalten des Chlors zum Holzalkohol untersucht, und er gibt an, dass wenn man

---

1) Compt. rend. XXV, 430.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 111.

trocknes Chlorgas in diesen Alkohol leitet, das Gas vollständig absorbirt wird, die Flüssigkeit sich erhitzt und eine, jedoch bald wieder verschwindende rothe Farbe annimmt. Anfangs entwickeln sich dabei Salzsäuregas und ein anderes mit grüner Flamme verbrennendes Gas, aber nachher auch Kohlensäuregas. Unterbricht man das Einleiten des Chlors, wenn eine ölartige Schicht sich auf dem Boden des Gefässes abzusetzen beginnt, so findet man nach einigen Stunden eine grosse Menge von Krystallen abgeschieden, und der ölartige Körper, woraus sich die Krystalle absetzten, verwandelt sich, wenn man ihn dem Zutritt der Luft aussetzt, in eine feste Masse. Setzt man das Einleiten des Chlors fort, ohne die gebildeten Krystalle wegzunehmen, so verschwinden diese Krystalle wieder, und die ganze Flüssigkeit verwandelt sich in einen ölartigen Körper. Wird dieser, wenn kein Chlorgas mehr davon absorbirt wird, dem Einfluss der Luft ausgesetzt, ohne dass man ihn vorher gewaschen hat, so nimmt er bald eine feste Gestalt an.

Die Zusammensetzung der ölartigen Flüssigkeit ist veränderlich, je nachdem man das Einleiten des Chlors ungleich lange Zeit fortgesetzt hat. Bei der Analyse des Products, welches gebildet war, als das Chlor keine weitere Einwirkung mehr zeigte, fand Bouis die procentische Zusammensetzung so beschaffen, dass es durch die Formel $C^6H^3Cl^3O^2$ repräsentirt wird. Die Resultate waren nämlich:

	Gefunden	Berechnet
C^6	22,25	22,29
H^3	1,89	1,85
Cl^3	66,15	65,94
O^2	—	9,92.

Nach diesem Resultat kann man sich diesen Körper so zusammengesetzt vorstellen, dass er ein Oenylalkohol (Aceton) = $C^6H^6O^2$ ist, worin der halbe Gehalt an Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt ist, und Bouis nennt ihn daher *Aceton trichlorée.* Da aber noch keine Reaction auf die Verhältnisse desselben gegen andere chemische Agentien ausgeführt worden sind, so halte ich eine Benennung desselben noch für zu frühzeitig. Steht er inzwischen nicht im Zusammenhang mit Pteleyl?

Acetone trichlorée.

Die Krystalle, welche sich bilden, wenn das Einleiten des Chlors nicht zu lange fortgesetzt wird, sind unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. In der Art ihrer Bildung haben sie eine gewisse Aehnlichkeit mit Kochsalz. An der Luft sind sie unveränderlich, aber in der Wärme verflüchtigen sie sich und ihr Dampf condensirt sich beim Erkalten zu langen Nadeln. Sie schmelzen bei + 50° und fangen schon bei + 75° an zu kochen, welcher Siedepunkt sich dann fortwährend erhöht. Kali und Ammoniak wirken wenig auf diese Krystalle ein. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sie auf und die erstere färbt sich dabei, besonders beim Erwärmen damit. Im zerstreuten Lichte werden sie wenig von Chlor angegriffen, aber im Sonnenschein absorbiren sie das Chlor mit Heftigkeit, und dabei bildet sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas eine ölartige Flüssigkeit von reizendem Geruch. Bei der Analyse hat Bouis nach einem Mittel von 4 Analysen diese Krystalle zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{10}	34,16	34,68
H^{10}	5,65	5,78
Cl^2	40,91	41,04
O^4	—	18,50.

Nach diesen Resultaten stellt er für diesen Körper die rationelle Formel = $2C^2H^5O + C^6H^4Cl^2O^2$ auf, als die basische Methyloxyd-Verbindung eines Körpers ausweisend, welcher die Eigenschaften einer Säure besitzt, und welche in so fern mit dem Oenylalkohol verwandt sein würde, dass 2 Aequivalente Wasserstoff durch Chlor ersetzt worden wären. Bouis nennt ihn daher *chloromesitate de methylene.* Ungeachtet Bouis angibt, dass dieser Körper aus den Krystallen dargestellt werden könne, so finde ich doch nicht diesen wichtigen Umstand für seine Ansicht durch weitere Mittheilungen in seiner Abhandlung bestätigt. Chloromesitate de Methylene.

Lässt man die Einwirkung des Chlors auf diese Verbindung fortfahren, indem man diese in Holzalkohol aufgelöst erhält, so erhält man, wie bereits angeführt wurde, ein gelbes Oel, welches sehr flüchtig ist und einen reizenden Geruch hat. Der Dampf davon greift so heftig die Augenmuskeln an, dass man sie kaum darüber halten kann, und zugleich wird man dabei vom Schwindel ergriffen. Auf der Haut bewirkt es sehr schmerzende Blasen, und der Dampf desselben greift die Finger gleichwie Fluorwasserstoffsäure an. Setzt man es dem Einfluss der Luft aus, so wird es fest und krystallinisch. Nach dem Pressen zwischen Papier sind die Krystalle weiss, perlmutterglänzend, leicht löslich in Wasser, Alkohol und in Aether. Die Lösung in Wasser fällt nicht salpetersaures Silberoxyd, und sie gibt beim Verdunsten grosse, vollkommen durchsichtige Krystalle, welche nur einen schwachen Geruch haben. Sie schmelzen bei + 35°, kochen bei + 90° und nehmen dann einen immer höheren Siedepunkt an. Im luftleeren Raume werden sie unter Verlust von Wasser undurch-

sichtig. Kalium wirkt heftig und mit Feuer-Phänomen darauf ein. Eben so üben auch Alkalien eine heftige Wirkung darauf aus. Bei der Analyse wurden diese Krystalle zusammengesetzt gefunden aus (als Mittel der Analysen):

	Gefunden	Berechnet
C^6	13,53	13,43
H^{10}	3,78	3,73
Cl^4	52,90	52,98
O^{10}	—	29,86

und Bouis repräsentirt sie mit der Formel $= C^6Cl^5H^2O^2 + 8\dot{H}$, worin das erste Glied einem Oenylalkohol entspricht, worin 4 Aequivalente Wasserstoff gegen eben so viele Aequivalente Chlor ausgewechselt worden sind. Durch Erwärmen und im luftleeren Raume kann man 1, 2, 3, u. s. w. Atome Wasser daraus wegnehmen. Aber alle in der Formel angegebenen 8 Atome Wasser können erst durch Destillation der Krystalle mit wasserfreier Phosphorsäure daraus entfernt werden. Die dann wasserfreie Verbindung ist eine farblose, klare, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche krystallisirt in dem Maasse, wie sie Wasser aus der Luft anzieht. Die Zusammensetzung wurde der Formel $C^6Cl^4H^2O^2$ entsprechend gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C^6	18,0	18,3
H^2	1,2	1,2
Cl^4	72,1	72,4
O^2	—	8,1.

Acetone quadrichlorée.

Bouis nennt sie *Acetone quadrichlorée*. Kann sie nicht vielleicht von $\ddot{C} + 2CCl^5 + 3CH$ ausgemacht werden, d. h. eine Verbindung von Oxalaci-Bichlorid mit einer polymerischen Modification des so häufig vorkommenden Kohlenwasserstoffs sein?

Cahours [1]) hat das Endresultat untersucht, welches erhalten wird, wenn Chlor auf einige Methyloxydverbindungen unter Mitwirkung von directem Sonnenlichte bis zur Vollendung einwirkt. Er fing damit an, das Verhalten des Oxalsauren Methyloxyds unter diesen Umständen zu studiren, welches nach Malaguti im zerstreuten Lichte, wiewohl schwierig, in $3\ddot{C} + (C^2HO^3 + 2C^2HCl^3)$ d. h. in eine Verbindung von 3 Atomen Oxalsäure und 1 Atom Formyl-aci-Bichlorid verwandelt wird. Unter dem Einflusse vom directen Sonnenlichte wird diese Verbindung viel leichter erhalten; lässt man aber das Chlor längere Zeit darauf einwirken, so verschwindet die Verbindung vollständig wieder, indem sie sich ganz und gar in einen festen Körper verwandelt, der in weissen glänzenden Blättern krystallisirt, und welchen Cahours bei der Analyse als Mittel von mehreren Bestimmungen zusammengesetzt fand aus:

Einwirkung des Chlors auf Methyloxyd-Verbindungen.

Kohlenaci-Trichlorid – Bioxalsäure.

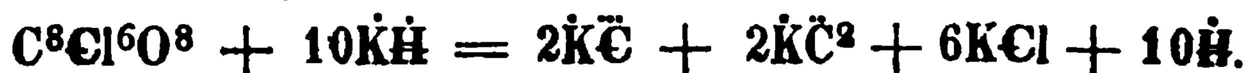
	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	14,68	4—8	14,78
Chlor	65,05	3—6	65,21
Sauerstoff	—	4—8	20,01.

Dieses Resultat repräsentirt er mit der Formel $C^4Cl^3O^4$, und er nennt diesen neuen Körper *Ether perchloromethylique.* Aus den Reactionen desselben scheint jedoch zu folgen, dass er nichts anderes ist als eine Verbindung von 1 Atom *Kohlenaci-Trichlorid* mit 2 Atomen *Oxalsäure* $= (\ddot{C} + 3CCl^2) + 2\ddot{C}$.

Diese Verbindung schmilzt in gelinder Wärme und sublimirt sich dann in höherer Temperatur, wobei sie jedoch partiell zersetzt wird in Kohlenaci-Chlorid (Gas chloroxycarbonique). Leitet man sie

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 342.

dampfförmig durch ein bis zu + 350° — 400° erhitztes Glasrohr, so zersetzt sie sich vollständig in Kohlenaci-Chlorid und in Kohlenoxyd, wie aus dieser Gleichung zu ersehen ist: $(\dddot{C} + 3C\bar{C}l^2) + 2\ddot{\bar{C}} = 3(\dddot{C} + C\bar{C}l^2) + 2\dot{C}$. Uebergiesst man sie mit Weinalkohol, Holzalkohol oder Amylalkohol, so entsteht eine sehr heftige Einwirkung, wobei sich die Masse erwärmt und Oxalbiaci-Chlorid $= \dddot{\bar{C}} + 2\bar{C}\bar{C}l^5$ (Gas chlorocarbonique) entwickelt wird. Setzt man dann Wasser zu, so scheiden sich schwere ölartige Körper ab, welche genauer untersucht worden sind, und welche sogleich angeführt werden sollen. Behandelt man sie mit Oenylalkohol oder mit Aether, so entwickelt sich ebenfalls Kohlenaci-Chlorid, während eine schleimige Flüssigkeit gebildet wird, die aber nicht genauer untersucht wurde. Beim Behandeln mit Kalilauge (oder mit alkalischen Erden), findet Zersetzung statt mit Bildung von Chlorkalium, kohlensaurem und oxalsaurem Kali, wie die folgende Gleichung ausweist:



$$C^8\bar{C}l^6O^8 + 10\dot{K}\dot{\bar{H}} = 2\dot{K}\ddot{\bar{C}} + 2\dot{K}\dddot{C}^2 + 6K\bar{C}l + 10\dot{\bar{H}}.$$

Wird diese *Kohlenaci-Trichlorid-Bioxalsäure* mit *Weinalkohol* in kleinen Portionen nach einander behandelt, so erhitzt sich das Gemisch unter Entwickelung von vielem Oxalaci-Bichlorid. Wenn dann ein neuer Zusatz von Alkohol keine weitere Einwirkung mehr zeigt, so läss man das Gemisch erkalten und setzt nun Wasser hinzu, welches einen schweren, ölartigen, stark riechenden Körper daraus abscheidet. Dieser Körper wird durch Waschen mit Wasser von freier Chlorwasserstoffsäure befreit, über Chlorcalcium getrocknet und darauf rectificirt, wobei er bei + 92° anfängt zu sieden und darauf einen immer höheren Siedepunkt annimmt bis zu + 190°. Sammelt man

bei mehreren Rectificationen das auf was zuerst übergeht, so erhält man zuletzt eine klare farbenlose Flüssigkeit, welche einen reizenden Geruch hat und welche sehr die Augen angreift. Bei der Analyse fand Cahours sie als Mittel von mehreren Versuchen zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	33,17	6—12	33,33
Wasserstoff	4,72	5—10	4,63
Chlor	32,23	1—2	32,40
Sauerstoff	—	4—8	29,64.

Cahours gibt für diesen Körper die Formel $C^6H^5ClO^4$, und er nennt ihn *Ether chlorocarbonique.* Meiner Meinung nach muss er jedoch ganz anders zusammengesetzt betrachtet, die Formel dafür, wenn C^4H^5O mit Ae ausgedrückt wird, $= (CCl^2 + \ddot{C}) + 2Ae\ddot{C}$, und die wissenschaftliche Benennung desselben *Kohlenaci-Chlorid-Biäthyloxydcarbonat* werden. Er scheint also derselbe Körper zu seyn, wie der von Dumas entdeckte Ether choroxycarbonique, welcher Umstand der Aufmerksamkeit Cahours' entgangen ist. Seine Bildung wird in diesem Falle sehr leicht erklärt, denn:

Kohlenaci-Chlorid-Biäthyloxydcarbonat.

3 Atome Kohlenaci-Trichlorid-Bioxalsäure	$= C^{24}\ Cl^{18}O^{24}$
6 Atome Alkohol	$= C^{24}H^{36}\ O^{12}$
haben gebildet:	$= C^{48}H^{36}Cl^{18}O^{36}$
3 Atome Kohlenaci-Chlorid-Biäthyloxydcarbonat	$= C^{36}H^{30}Cl^6\ O^{24}$
2 Atome Oxalbiaci-Chlorid	$= C^{12}\ Cl^{12}O^6$
6 Atome Wasser	$= H^6\ O^6.$
	$= C^{48}H^{36}Cl^{18}O^{36}$

Die eingemischte Flüssigkeit, welche mit dem Koh-

lenaci-Chlorid-Biäthyloxydcarbonat zugleich gebildet wird, und welche die Ursache des bei der Destillation dieses Körpers sich fortwährend erhöhenden Siedepunkts ist, kann rein erhalten werden, wenn man das allein aufsammelt, was am Ende der Destillation übergeht. Sie bildet eine klare, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, kocht bei + 188° und hat in Gasform ein specif. Gewicht von 5,10. Mit trocknem Ammoniakgas bildet sie oxaminsaures Aethyloxyd (Oxamethan), und beim Behandeln mit flüssigem Ammoniak bildet sie Oxamid. Durch diese Verhältnisse und durch die Resultate ihrer Analyse hat sie sich als oxalsaures Aethyloxyd = $C^4H^5O + \ddot{C}$ herausgestellt. Ihre Bildung erklärt sich dadurch, dass gleichzeitig mit der Bildung von Kohlenaci-Chlorid-Biäthyloxycarbonat auf Kosten der Kohlenaci-Trichlorid-Bioxalsäure ein anderer Theil der letzteren durch Einwirkung des Alkohol auf eine solche Weise zersetzt wird, wie sie die folgende Gleichung darstellt: 1 Atom $C^8Cl^6O^8$ + 4 Atome $C^4H^6O^2$ = 4 Atome $HCl + 2(C^4H^5O + \ddot{C})$ + 1 Atom $C^{12}H^{10}Cl^2O^8$.

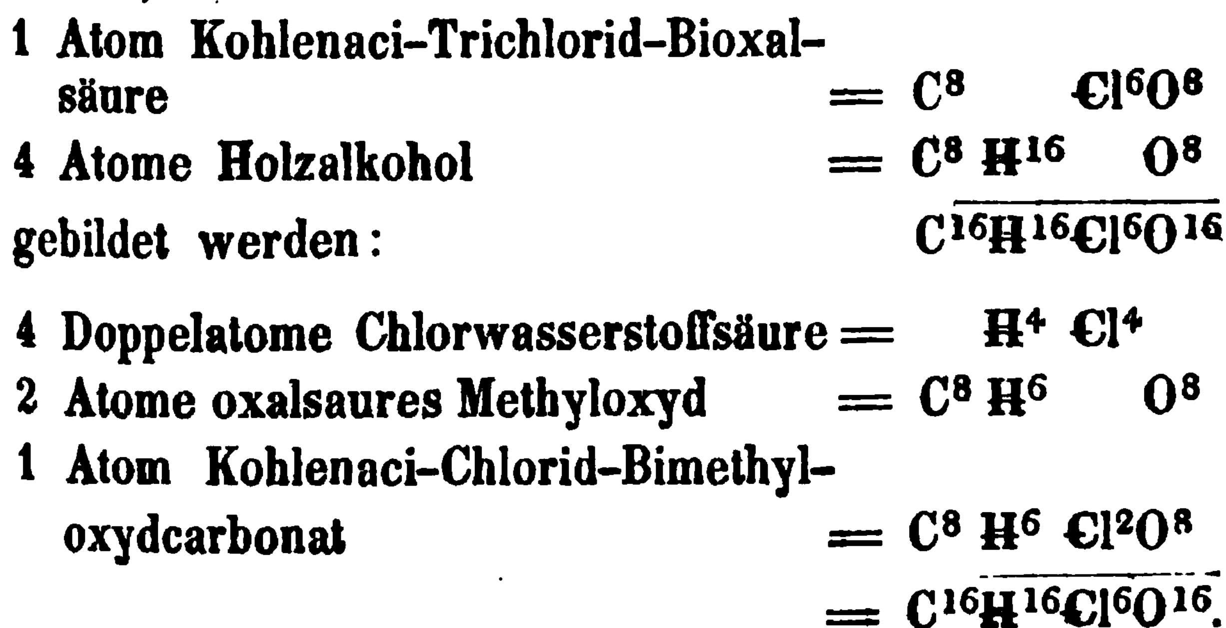
Kohlenaci-Chlorid-Bimethyloxydcarbonat.

Bei der Behandlung der *Kohlenaci-Trichlorid-Bioxalsäure* mit *Holzalkohol* zeigen sich analoge Phänomene, wie bei der Behandlung der Säure mit Weinalkohol. Der ölartige Körper, welcher nach beendigter Reaction durch Wasser abgeschieden wird, wird durch wiederholtes Waschen mit Wasser von anhängender Salzsäure gereinigt, und dann über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Rectification vergrössert er seinen Siedepunkt von + 80° bis auf 162°. Die Untersuchung des Theils, welcher in höherer Temperatur davon überdestillirte, zeigte, dass derselbe nach gehöriger Reinigung *oxalsaures Methyloxyd* ist. Durch

wiederholte Rectification des flüchtigeren Theils wurde zuletzt eine farblose, klare, leichtflüssige Flüssigkeit erhalten, welche bei + 78° bis 82° kochte, und welche noch warm einen stechenden Geruch hatte. Beim Behandeln mit Ammoniak bildet sie Salmiak und einen Körper, welcher carbaminsaures Methyloxyd (Urethylane) zu sein scheint. Bei der Analyse wurde sie nach einer Mittelzahl der Resultate zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	25,24	4—8	25,53
Wasserstoff	3,39	3—6	3,20
Chlor	37,07	1—2	37,23
Sauerstoff	—	4—8	34,04.

Cahours nennt sie *chlorocarbonate d'oxyde de methyle* und stellt dafür die Formel $C^2H^3O + C^2ClO^3$ auf, die aber nach anderen Ansichten in $(CCl^2 + \ddot{C}) + 2C^2H^3O\ddot{C}$ verändert werden muss, wonach ihr wissenschaftlicher Name *Kohlenaci-Chlorid-Bimethyloxydcarbonat* wird. Ihre Bildung wird also dadurch erklärt, dass aus:



1 Atom Kohlenaci-Trichlorid-Bioxalsäure $= C^8 \quad Cl^6O^8$

4 Atome Holzalkohol $= C^8 H^{16} \quad O^8$

gebildet werden: $C^{16}H^{16}Cl^6O^{16}$

4 Doppelatome Chlorwasserstoffsäure $= \quad H^4 \; Cl^4$

2 Atome oxalsaures Methyloxyd $= C^8 H^6 \quad O^8$

1 Atom Kohlenaci-Chlorid-Bimethyloxydcarbonat $= C^8 H^6 Cl^2O^8$

$= C^{16}H^{16}Cl^6O^{16}.$

Wird die Kohlenaci-Chlorid-Bioxalsäure mit *Amylalkohol* (Kartoffelfuselöl) eben so behandelt, wie mit Weinalkohol und Holzalkohol im Vorhergehenden, so

erhält man ebenfalls ein ölartiges Product, welches von zwei verschiedenen Stoffen ausgemacht wird. Der weniger flüchtige Theil davon kocht bei + 260° und er ist oxalsaures Amyloxyd, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung durch Versuche festgestellt wurden. Der flüchtigere Theil davon hat einen stechenden Geruch, kocht bei + 150°—160°, und er scheint Kohlenaci-Chlorid-Biamyloxydcarbonat zu sein, aber er ist nicht genauer untersucht worden.

Isomerische Modification von Kohlenaci-Chlorid.

Formylsaures Methyloxyd absorbirt *Chlor*, wenn man es damit behandelt, sehr begierig unter dem Einflusse von directem Samenlichte, aber es ist eine lange Zeit erforderlich, um diese Reaction zu vollenden. Destillirt man dann die erhaltene Flüssigkeit, so geht der grösste Theil derselben zwischen + 176° und + 190° über, aber zuletzt erhöht sich der Siedepunkt auf + 250°. Rectificirt man den flüchtigsten Theil davon, so erhält man zuletzt eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, welche zwischen + 180° bis + 185° kocht, und deren specif. Gewicht = 1,724 bei + 12° ist. Sie hat einen starken Geruch und ihr Dampf ist sehr reizend. Setzt man sie einer Temperatur von + 320 bis 350 aus, so zersetzt sie sich grösseren Theils mit Bildung von Kohlenacichloridgas. Durch Behandlung derselben mit Weinalkohol und Holzalkohol erhält man die Kohlenacichlorid-Bicarbonate von Aethyloxyd und Methyloxyd. Durch Kalilauge wird sie wenig angegriffen. Flüssiges Ammoniak wirkt heftig und mit Entwickelung von Wärme darauf ein, und unter Bildung von Salmiak in der Lösung schlägt sich Trichloroxamid (Chloracetamid) nieder. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit, welche nach beendigter Einwirkung von Chlor auf formylsaures Methyloxyd erhalten wurde, fand Cahours wie folgt:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Kohlenstoff	12,30	4—2	12,25
Wasserstoff	0,05	—	—
Chlor	71,69	4—2	71,49
Sauerstoff	—	4—2	16,26.

Cahours gibt für diese Verbindung die Formel $C^4 Cl^4 O^4$, und er macht auf ihre nach metaleptischen Ansichten mit der krystallisirten Essigsäure übereinstimmende Zusammensetzung aufmerksam. Aber da man keinen Grund einsieht, die Anzahl der Atome hier zu verdoppeln, so dürfte die Formel $\ddot{C} + CCl^2$ befriedigend erscheinen, nach welcher sie eine isomerische Modification des bereits bekannten gasförmigen Kohlenacichlorids sein würde.

Das Verhalten dieses Körpers gegen Ammoniak, wobei Trichloroxamid gebildet wird, erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$2(\ddot{C} + CCl^2) + 2NH^3 = NH^4Cl + (CC^3 + NH^2\ddot{C}) + 2O,$$

aber Cahours hat weder angegeben, dass sich hierbei Sauerstoff gasförmig entwickelt, noch dass dabei eine andere Verbindung hervorgebracht wird, so dass dieser Umstand eine genauere Erforschung verdient.

Rieckér [1]) hat einige Versuche mit Amylalkohol und mehreren Amyloxyd-Verbindungen angestellt. Den Siedepunkt des Amylalkohols fand er = 134° und das specif. Gewicht desselben = 0,8185 bei + 15°. (Kopp [2]) giebt an, dass der Siedepunkt des Amylalkohols unter 760mm Barometerhöhe bei + 131° dass das specif. Gewicht desselben = 0,8253 bei 0° sei.) Der reine Amylalkohol ist eine wasserklare, dünnflüssige Flüssigkeit, und hat einen eigenthümli- Amylverbindungen.

1) Jahrb. für pract. Pharm. XIV, 1.
2) Poggend. Ann. LXXII, 223.

chen unangenehmen Geruch, welcher leicht Kopfschmerzen erregt. Er hat einen brennenden Geschmack und ist schwer löslich in Wasser. In der Luft verändert er sich nur langsam. Durch Platinschwarz wird er in Berührung mit der Luft in Valeriansäure verwandelt, wobei er 4 Atome Sauerstoff aufnimmt. Durch Schwefelsäure und saures chromsaures Kali oder Mangansuperoxyd, so wie auch durch Chromsäure und Salpetersäure bildet er ausser Valeriansäure eine dem Aldehyd entsprechende Verbindung und, wenn Salpetersäure angewandt wird, ausserdem auch salpetrigsaures Amyloxyd. Riecker hat sowohl gereinigten Amylalkohol analysirt, als auch den, welcher durch Zersetzung der Verbindungen des Amyloxyds mit Benzoesäure, Oxalsäure und Essigsäure wieder gebildet worden war, und er hat ihn immer so zusammengesetzt gefunden, dass alle Resultate mit der für diese Alkoholart bereits angenommenen Formel $= C^{10}H^{12}O^{2}$ übereinstimmen.

Amyloxyd. Als Riecker versuchte, Amyloxyd durch Erwärmen eines Gemisches von Amylalkohol mit Schwefelsäure darzustellen, fand er, dass sich die Schwefelsäure schwärzte, dass schweflige Säure überdestillirte und sich der übergehenden Flüssigkeit einmischte. Diese Flüssigkeit wurde über saures schwefelsaures Kali rectificirt, um daraus die schweflige Säure wegzunehmen, und dann zeigte sie sich bei der Untersuchung als ein Gemisch von Amyloxyd und Amylalkohol. Beim Behandeln des überdestillirten Theils mit concentrirter Schwefelsäure löste sich eine Portion davon mit rother Farbe auf, während eine andere ungelöst zurück blieb. Dieser ungelöste Theil wurde keiner weiteren Behandlung unterworfen. Aber durch Vermischen der Lösung in Schwefelsäure mit Wasser

schied sich ein Körper ab, welcher nach dem Waschen und Trocknen einer fractionirten Destillation unterworfen wurde. Was hierbei zwischen + 175 und 183° überging, wurde zur Analyse allein aufgefangen und zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	76,10	76,08	75,99
H^{11}	13,82	—	13,89
O	—	—	10,12,

woraus also folgt, dass es *Amyloxyd* war. Das specif. Gewicht war = 0,779. Riecker theilt zwar mit, dass das von Balard durch Behandeln von Amylchlorür mit einer Lösung von Kali in Alkohol dargestellte Amyloxyd kein Amyloxyd (Amyläther) sei; aber da Riecker's Amyloxyd, welches durch Wasser aus der Lösung desselben in Schwefelsäure fällbar ist, schwerlich so betrachtet werden kann, dass es zum Amylalkohol in demselben Verhältnisse stehe, wie das Aethyloxyd zum Weinalkohol, so scheint es mir, dass dieser Punkt noch fortgesetzter Untersuchungen bedarf.

Salpetrigsaures Amyloxyd kocht bei + 91° und sein specif. Gewicht = 0,8773. Es wird langsam durch trocknes kaustisches Kali zersetzt, aber rascher, wenn dieses in Alkohol aufgelöst angewandt wird. Tropft man es in schmelzendes Kalihydrat, so erhält man valeriansaures Kali. Beim Behandeln mit Bleisuperoxyd in der Wärme erhält man salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd. Vermischt man Amylalkohol mit Schwefelsäure und Salpetersäure, so tritt zwischen dem dabei sich bildenden salpetrigsauren Amyloxyd, und der aldehydartigen Verbindung eine so gewaltsame Reation ein, dass sich die gasförmigen Producte von selbst entzünden.

Salpetersaures Amyloxyd, $C^{10}H^{11}O+\ddot{\ddot{N}}$, wird er-

halten, wenn man Amylalkohol, Salpetersäure und Harnstoff zusammen destillirt. Der Harnstoff kann jedoch auch durch salpetersaures Ammoniumoxyd ersetzt werden. Es ist gut, wenn man das Destillat noch einmal mit Salpetersäure und Harnstoff rectificirt. Das Product, welches bei $+137^0$ kocht und 0,902 specif. Gewicht hat, ist auf seinen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt worden.

Benzoësaures Amyloxyd, $C^{10}H^{11}O + C^{14}H^5O^3$, bildet sich, wenn man 1 Theil Amylalkohol, 2 Theile concentrirter Schwefelsäure und etwas mehr benzoesaures Kali, als zur Sättigung des Amyloxyds erforderlich ist, zusammen destillirt. Es kocht zwischen + 252 und 254^0, und die obige Formel gründet sich auf eine damit ausgeführte Analyse.

Cyanurensaures Amyloxyd wird erhalten, wenn man gasförmige Cyansäure in Amylalkohol einleitet, welcher dadurch zu einem Brei von Krystallen erstarrt, welche durch Umkrystalliren mit Alkohol rein erhalten werden, und dann die verlangte Verbindung sind. Zufolge einer Bestimmung des Gehalts an Stickstoff darin, und auf dem Grund der von Wöhler S. 34 angeführten Ansicht von der Constitution der Cyanurensäure scheint die Verbindung nach der Formel $(\dot{A}my^2 Cy^2 + \dot{U}) + (\dot{A}my + \dot{H}) + (\dot{C}y^2 + \dot{U})$ zusammengesetzt zu seyn, worin Amy Amyl, Cy Cyan, und $\dot{U}$ Urenoxyd bedeutet.

Amylchlorür. *Amylchlorür*, $C^{10}H^{11}Cl$, wird nach Riecker dadurch erhalten, dass man Chlorwasserstoffsäuregas bei $+105^0$ in eine Retorte leitet, in welche Amylalkohol eingegossen worden ist. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium behandelt und zuletzt über Phosphorchlorid rectificirt.

Stass[1]) hat die Flüssigkeit untersucht, welche zuerst von Döbereiner entdeckt wurde, welcher sie durch Einwirkung von Platinschwarz auf Alkohol in Berührung mit Luft erhielt und Sauerstoffäther nannte, die aber nachher auf den Grund von Liebig's Analyse den Namen *Acetal* bekam, und bisher als ein basisches essigsaures Aethyloxyd angesehen worden ist. Stass hat nun gezeigt, dass die für diesen Körper angegebene Bereitungsmethode kein reines Product liefert, sondern dass das, was danach erhalten wird, ein Gemische von mehreren Körpern ist, nämlich von Acetal, essigsaurem Aethyloxyd u.s.w. Rein wird das Acetal nach folgendem Verfahren erhalten: Acetal.

Mit Salzsäure behandelte, dann ausgewaschene und geglühte Bimsteinstücke werden mit wasserfreiem Alkohol durchtränkt und in einen Ballon gebracht, dessen innerer Raum 40—50 Liter fasst. Dieser Ballon muss einen kurzen Hals haben, der aber so weit ist, um mit der Hand und Arm hineinkommen zu können. Ueber der ganzen Oberfläche der Bimsteinstücke setzt man sehr flache Glasgefässe neben einander, auf die eine dünne Schicht von Platinschwarz geschüttet worden ist. Dann wird der Hals des Ballons mit einer Glasplatte bedeckt und dieser nun so lange sich selbst überlassen in einer Temperatur von wenigstens $+20^{\circ}$, bis fast aller Alkohol in Essigsäure verwandelt worden ist. Darauf bringt man 1 bis 2 Liter 60procentigen Alkohols auf den Boden des Ballons, bedeckt ihn wieder und lässt ihn von Neuem ruhig stehen. Nach 15—20 Tagen findet man dann, wenn die Luft von Zeit zu Zeit damit in Berührung gelassen wurde, die Flüssigkeit auf dem Boden des Bal-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 146.

lons so dickflüssig geworden, wie Schwefelsäure. Diese Flüssigkeit wird herausgegossen und dafür neuer 60-procentiger Alkohol auf den Boden des Ballons gebracht, und dieser Process so oft wiederholt, bis man von der dicken Flüssigkeit eine beliebige Quantität erhalten hat. Diese sehr saure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, bis zur völligen Sättigung mit Chlorcalcium versetzt und dann $\frac{1}{4}$ vom Volum derselben in gelinder Temperatur davon abdestillirt. Das Destillat wird mit geschmolzenem Chlorcalcium gesättigt, wobei sich ein bedeutender Theil von einer sehr flüchtigen Flüssigkeit auf der Oberfläche abscheidet, deren Geruch sehr reizend ist. Nachdem diese leichte Flüssigkeit mit einer Pipette abgenommen worden ist, vermischt man die Salzlösung so lange mit Wasser, als sich noch eine ätherartige Flüssigkeit daraus abscheidet, von der nach dem Abnehmen noch etwas aus der Chlorcalcium-Lösung durch gelinde Wärme abdestillirt werden kann. Die nun so erhaltene Flüssigkeit ist ein Gemisch von Aldehyd, essigsaurem Aethyloxyd, Alkohol und Acetal. Um das Acetal daraus abzuscheiden, setzt man pulverisirtes Chlorcalcium hinzu, so lange dieses noch feucht darin wird. Dann erwärmt man die Lösung in einer Retorte im Wasserbade bis zu einer niedrigeren Temperatur, als in welcher sie siedet, und unterhält diese Temperatur so lange, als das dabei Ueberdestillirende noch auf essigsaures Silberoxyd-Ammoniak reducirend wirkt. Der hierdurch von Aldehyd befreite Rückstand in der Retorte wird mehrere Tage lang mit einer starken Kalilauge geschüttelt, um den Essigäther darin zu zerstören. Nach dem Waschen mit Wasser, Behandeln mit Chlorcalcium und Rectificiren wird dann das Acetal rein erhalten.

Das Acetal kann auch dadurch erhalten werden dass man Chlorgas so lange in bis zu — 10 bis — 15° abgekühlten Alkohol einleitet, bis dieser anfängt, chlorartige Verbindungen hervorzubringen, was dadurch erkannt wird, dass sich die Flüssigkeit durch Wasser trübt. Wird das Product darauf mit Kreide gesättigt und $\frac{1}{4}$ davon abdestillirt, so kann man aus diesem Destillat nach der vorhin angeführten Methode das Acetal abscheiden.

Das Acetal ist eine farblose, ätherartige und dünnflüssige Flüssigkeit, welche angenehm riecht und kühlend, an Haselnüsse erinnernd schmeckt. Das specif. Gewicht ist = 0,821 bei + 22°,4 und unter 768mm Barometerhöhe siedet es bei + 104—106°. Bei + 25° löst Wasser sein $\frac{1}{18}$ davon auf, aber weniger in höherer Temperatur, und aus dieser Lösung wird das Acetal sowohl durch Alkohol als auch durch leicht lösliche Salze abgeschieden. Aether und Alkohol lösen es sehr leicht auf und aus der Lösung in dem letzteren wird es nicht eher abgeschieden, als bis Wasser zugesetzt wird. In der Luft verändert es sich nicht. Setzt man es in Berührung mit Luft dem Einfluss von Platinschwarz aus, so verwandelt es sich zuerst in Aldehyd und darauf in Essigsäure. Dasselbe geschieht, wenn man es mit Salpetersäure behandelt, aber durch Chromsäure wird es sogleich in Essigsäure verwandelt. Durch mit Ammoniak vermischtes essigsaures Silberoxyd verändert es sich nicht, so wie auch nicht durch Alkalien. Schwefelsäure löst es zuerst auf, aber bald nachher wird es dadurch zersetzt und die Säure dabei geschwärzt. Chlor wirkt darauf in der Weise ein, dass es Wasserstoff daraus wegnimmt und Chlorverbindungen bildet. Bei der Analyse wurde es folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

	Gefunden					Berechnet
C^6	60,40	60,72	60,92	60,74	60,80	61,01
H^7	11,83	11,99	11,98	11,98	11,92	11,85
O^2	27,77	27,29	27,10	27,28	27,28	27,14

Nach diesen Resultaten würde die einfachste Formel, durch welche die Zusammensetzung des Acetals ausgedrückt wird, = $C^6H^7O^2$ seyn. Aber Stass nimmt an, dass zur Bildung desselben 1½ Atom Alkohol (1 = $C^4H^6O^2$) verwandt worden seyen, und er verdoppelt daher das Atomgewicht, so dass er das Acetal mit der Formel $C^{12}H^{14}O^4$ ausdrückt. Meiner Ansicht nach ist es bis auf Weiteres besser, $C^6H^7O^2$ als Ausdruck für das Atom des Acetals zu betrachten und die Bildung desselben dadurch zu erklären, dass 3 Atome Alkohol zwei Atome Acetal gebildet haben. Für die eine oder die andere Formel kann jedoch nicht eher eine grössere Wahrscheinlichkeit gewonnen werden, als bis die Metamorphosen-Producte davon durch Chlor und andere chemische Agentien untersucht worden sind.

Die Dichtigkeit des Gases vom Acetal fand Stass bei 2 Versuchen = 4,240 und 4,114. Die berechnete würde bei der Annahme, dass sich die einfachen Volumen bis zur Hälfte condensirt haben, = 4,087 seyn.

Fermentoleum Salviae pratensis.

Bley [1]) übergoss 150 Pfund frische Blätter von Salvia pratensis mit so viel Wasser, dass sie davon bedeckt wurden, und liess sie damit stehen. Die Masse kam nach 5—6 Tagen in Gährung und sie wurde dann destillirt. Das Destillat wurde mit Aether behandelt, welcher daraus ein Fermentoleum auszog, dessen Quantität nach dem Abdunsten des Aethers 70 Gran betrug. Es war leichter als Wasser, hatte

1) Archiv der Pharm. LI, 257.

einen süssen, ätherartigen, angenehmen Geruch, einen aromatischen Geschmack und eine rothbraune Farbe. Es ist flüchtig und sein Dampf brennt mit einer rusenden Flamme, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, aber wenig löslich in Wasser. Schwefelsäure bildet damit ein dickes Gemisch und Wasser scheidet dann aus diesem ein Harz ab. Salpetersäure verwandelt es in ein Harz. Es löst Phosphor, Jod und auch kaustisches Kali auf, und wird selbst von flüchtigen und fetten Oelen aufgelöst.

Gährung und Fäulniss.

Döpping und Struve[1]) haben einige Untersuchungen über Gährung und Fäulniss angestellt. Im Allgemeinen haben sie dabei einen jeden Körper folgenden 3 Versuchen unterworfen: 1) Der Körper wurde mit Wasser dem Einfluss der Luft ausgesetzt; 2) der Körper wurde mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, darauf in Berührung mit der Luft erkalten gelassen, und dann ein weiterer Zutritt der Luft verhindert, und 3) der Körper wurde mit Wasser aufgekocht, dann beim Erkalten nur mit einer Luft in Berührung kommen gelassen, die vorher geglüht worden war, und darauf alle weitere Berührung mit der Luft verhindert. Diese Versuche wurden angestellt mit Fleisch, Leim, Rosinen, Weintrauben und Stachelbeeren. Sie fanden dabei, dass alle Stickstoff-haltigen Körper während der Einwirkung der Luft zersetzt wurden, sowohl wenn die Luft geglüht worden war, als auch wenn dies nicht geschehen war, und dass diese Zersetzung nur langsamer stattfindet, wenn man jene Körper mit dem Wasser gekocht hat. Eine organische Bildung mit eigenthümlicher freiwilliger Bewegung konnte von ihnen niemals bemerkt werden.

1) Bullet. de la Classe physico-mathematique de l'Acad. de St. Petersb. 2 Avril, 1847.

Helmholz gab vor einigen Jahren an, dass bei der Gährung eine unmittelbare Berührung des Körpers, welcher zersetzt werden soll, mit dem nothwendig stattfinden müsse, welcher bereits schon in Zersetzung begriffen sei, dass aber dieses keine Nothwendigkeit wäre, wenn Fäulniss eintrete. Zur Prüfung dieses Satzes haben Döpping und Struve Versuche mit Traubenzucker angestellt und zwar auf die Weise, dass sich der Traubenzucker in einen Cylinder befand, in welchen ein an dem einen Ende mit einer Blase umbundenes weiteres Rohr eingesetzt war, welches eine Zuckerlösung enthielt; in dieses Rohr wurde wiederum ein engeres Rohr gesetzt, dessen unteres Ende ebenfalls mit Blase überbunden war, und worin dann die Hefe gebracht wurde. Sogleich, nachdem dieses engere Rohr in das weitere eingesetzt worden war, begann die Entwickelung von Kohlensäuregas aus dem weiteren, und bald darauf auch in der Zuckerlösung des grösseren Cylinders.

Darauf stellten Döpping und Struve einige Versuche mit Weintraubensaft an, um Gay-Lussac's Angabe zu prüfen, nach welcher der Saft nicht in einer Wasserstoffgas-haltigen und völlig Sauerstoff-freien Luft in Gährung kommen sollte. Diese Angabe fanden sie nicht bestätigt, und sie vermuthen daher, dass der Grund davon in einer ungleichen Reife liege, welche die zu den Versuchen verwandten Trauben erreicht gehabt hätten.

Döpping und Struve haben ferner Brendecke's Versuche wiederholt und bestätigt gefunden, nach denen Zucker durch Papier und Leinwand in Gährung geräth, selbst wenn sie vorher von allen Stiffstoff-haltigen Körper befreit worden sind. Beim Behandeln einer Zuckerlösung mit reiner Kohle und

reinen Schwefelblumen fand nicht eher eine Entwickelung von Kohlensäuregas statt, als bis ein wenig weinsaures Ammoniumoxyd hinzugesetzt worden war. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, dass keine Weingährung stattfand, sondern dass der Zucker sogleich in saure Gährung überging.

Schmidt[1]) hat gezeigt, dass Harnstoff beim Behandeln mit Hefe in Kohlensäure und in Ammoniak zerfällt, und er fügt hinzu, dass dazu eine gewisse Menge von Hefe erforderlich sey. Ist Zucker gleichzeitig vorhanden, so wird dieser zuerst zersetzt, wenn seine Quantität im Verhältniss zum Harnstoff grösser ist. Wenn dann dieser Zucker einer gewissen Quantität nach durch die Hefe zerstört worden ist, so fängt der Harnstoff an, sich proportional zu der Hefe zu zersetzen. Nach Schmidt's Ansicht hat jede Art von Gährung ein ihr angehöriges Ferment; so ist z. B. die Hefe das gewöhnliche Ferment, welches sich am besten zur Umsetzung des Zuckers in Alkohol und in Kohlensäure eignet; Emulsin das Ferment für Amygdalin, Casein das beste Ferment für die Verwandlung des Traubenzuckers in Milchzucker und darauf in Buttersäure u. s. w. Das eine Ferment kann jedoch nach seiner Meinung die Stelle eines anderen Ferments vertreten, wiewohl auf eine weniger wirksame Weise.

Als Schmidt die Angabe von Lüdersdorff prüfte, nach welcher Hefe, wenn sie eine Zeitlang in Berührung mit Luft gerieben worden ist, keine Gährung mehr hervorruft, fand er, dass die geriebene Hefe 4 Mal so viel Ammoniak enthielt, wie die nicht geriebene, und dass also die geriebene Hefe einen

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 168.

bedeutenden Theil nach durch die Berührung mit der Luft, welche während des Reibens darauf eingewirkt hatte, in andere Körper verwandelt worden sein musste.

Blondeau[1]) glaubt, dass jede Gährung durch die Entwickelung von anderen vegetabilischen Organisationen bedingt sei und dass verschiedene Vegetabilien ungleiche Gährungsproducte veranlassen. Nach dieser Ansicht gibt er Rechenschaft über die Alkohol-, Milchsäure-, Buttersäure-, Harnstoff- und Fett-Gährung. Ich glaube hier bloss das Erscheinen dieser wissenschaftlichen Arbeit anzeigen zu müssen, indem ich jedoch die Beobachtung mittheile, welche Blondeau in Betreff der Fettbildung angiebt.

Roqueforter Käse, welcher durch Gerinnen der Schaafmilch mit Lämmerlab bereitet wird, zeigt im frischen Zustande, wenn man ihn durch Kneten mit Wasser gehörig von Käsewasser befreit und dann mit Alkohol-haltigem Aether behandelt, nur einen höchst unbedeutenden Gehalt an Fett. Lässt man ihn dagegen eine Zeitlang (15 Tage lang bei Blondeau's Versuchen) in einem kalten, feuchten und vollkommen dunklen Keller liegen, so kann man dann mit Alkohol-haltigem Aether eine bedeutende Menge von Fett ausziehen.

Hare[2]) hat einige Gründe vorgelegt um dadurch Liebigs Ansichten über die Erklärung der Gährungs-Phänomene unhaltbar zu machen. Hare erkennt in diesen Phänomenen eine katalytische Wirksamkeit thätig, aber er glaubt doch, dass die Grundursache dieser Katalyse in den ungleichen elektrischen Zuständen liege, worin sich die katalysirten und katalysirenden Körper befinden.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chem. XII, 244. 336.

2) Revue scientifique. XXIX, 416.

Dubrunault[1]) hat die Flüssigkeiten, welche in der Alkohol- und Milchsäure-Gährung ungleich weit vorgeschritten sind, in optischer Beziehung studirt.

Williamson[2]) hat kürzlich in Liebig's Laboratorium das Oenanthol (Oenanthal Berz.) untersucht, und er hat dabei die Zusammensetzung bestätigt, welche Bussy[2]) für diesen Körper angegeben hatte. Er behandelte es mit concentrirter Kalilauge und fand, dass sich die Temperatur des Gemisches bedeutend erhöhte, während das oben auf der Lauge schwimmende Oel einen anderen Geruch annahm. Wurde dieses Oel dann abgenommen und die alkalische Flüssigkeit mit Weinsäure destillirt, so war Aboleinsäure in dem Destillate enthalten, welche er durch die Analyse ihrer Salze mit Baryt und Silber darlegte. Da die Bildung der Aboleinsäure schwerlich aus Bussy's Formel für das Oenanthol erklärt werden kann, so wirft Williamson die Frage auf: ob nicht das Oenanthol ein zusammengesetzter Körper sei, welcher ein doppelt so grosses Atomgewicht habe, wie das bisher angenommene, nämlich $= C^{28}H^{28}O^{4}$ und also eine Verbindung von der Aboleinsäure $= C^{14}H^{13}O^{3}$ sei mit einem Halid, zusammengesetzt nach der Formel $C^{14}H^{15}O$, wonach das Oenanthol eine ätherartige Natur haben würde. Der ölartige Körper, welcher sich beim Behandeln des Oenanthols mit Kalilauge abscheidet, würde dann die Verbindung dieses Halids mit Wasser sein und demnach zu dem ursprünglichen Körper in demselben Verhältnisse stehen, wie Alkohol zum Aethyloxyd. Bei den analytischen Untersu- Oenanthol.

1) Ann. der Ch. und Pharm. XXI, 169.
2) Ann. de Ch. et de Phys. LXI, 38.
3) Berzelius' Jahresb. 1847, S. 802.

chungen dieses Körpers zeigte es sich jedoch, dass er mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff enthielt, als ein Körper enthalten müsste, wenn er nach der Formel $C^{14}H^{16}O^{2}$ zusammengesetzt sein soll. Daraus folgt dann, dass die Einwirkung des kaustischen Kali's auf das Oenanthol von einer verwickelteren Art ist, als aus der angeführten Annahme folgt.

Ein Umstand, welcher jedoch ausserdem für das höhere Atomgewicht spricht, fand Williamson dadurch, dass er das Oenanthol in Alkohol löste und Salzsäuregas in die Lösung leitete, wodurch er ein braunes und sehr rauchendes Gemisch bekam, aus welcher Wasser ein Oel abschied, welches nicht mehr Oenanthol war. Nach der Rectification mit Wasser war es eine farblose, nach Käse riechende Flüssigkeit, welche nach dem Abnehmen von dem Wasser für sich bei + 187° — 192° überdestillirte, ohne sich zu zersetzen, und welche sich bei weiterer Untersuchung als aboleinsaures Aethyloxyd herausstellte. Versucht man den Process theoretisch zu erklären, so würden von 2 Atomen $C^{14}H^{14}O^{2}$ und HCl entstehen: $\dot{H}$ + $C^{14}H^{15}O^{3}$ (Aboleinsäure) und $C^{14}H^{13}Cl$. Inzwischen konnte Williamson dabei keine solche Chlorverbindung entdecken, welche dieser Formel entspricht, als er nach dem Abnehmen des aboleinsauren Aethyloxyds die saure Flüssigkeit mit Kali versetzte und destillirte, weil er darüber anführt, keinen fremden Körper bemerkt zu haben.

Ueber ein Verhalten, welches nicht durch Versuche unterstützt werden kann, Vermuthungen aufzustellen, lohnt gewöhnlich nicht der Mühe, aber ich habe hierbei nicht umhin können, nur die Frage hinzustellen: Ist das Oenanthol nicht $= C^{28}H^{28}O^{4}$, und wird es dann nicht durch Kali in 1 Atom Aboleinsäure, 1 Atom Me-

thyloxyd und in 1 Atom $C^{12}H^{12}$ (oder in einen damit polymerischen Körper) zersetzt? Geschieht die Zersetzung durch Salzsäure nicht auf eine solche Weise, dass dadurch 1 Atom wasserhaltige Aboleinsäure, 1 Atom Methylchlorür und 1 Atom $C^{12}H^{12}$ gebildet werden? Der grössere Gehalt an Kohlenstoff, welcher bei der Untersuchung des Oels erhalten wurde, welches nach der Behandlung des Oenanthols mit Kalilauge sich oben auf dieser ansammelte, so wie auch die Abwesenheit aller fremden flüssigen und festen Körper, welche bei der angeführten Untersuchungsweise der mit Salzsäure behandelten Lösung des Oenanthols in Alkohol nicht entdeckt werden konnten, zeigen sich dann erklärt.

Das Oenanthol absorbirt nach Williamson begierig Chlorgas, wenn man es hineinleitet, und es verwandelt sich dadurch in ein dickflüssiges Oel, welches im Geruch eine gewisse Aehnlichkeit mit Caoutchouc hat, wiewohl derselbe etwas angenehmer ist. Es sinkt in Wasser unter. Nach dem Waschen mit Wasser wird es durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser gereinigt. Es kann für sich nicht destillirt werden, weil es dabei Salzsäure entwickelt und schwarz wird. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	37,7	38,4	38,70
H^{11}	5,1	5,3	5,06
Cl^{3} O^{2}	57,2	56,3	56,24

Williamson betrachtet es nach den Substitutions-Ansichten als ein Oenanthol, worin 3 Doppelatome Wasserstoff gegen eben so viele Doppelatome Chlor ausgewechselt worden sind, und er repräsen-

tirt es daher durch die Formel $C^{14}\left.\begin{matrix}H^{11}\\Cl^{5}\end{matrix}\right\}O^{2}$. Da aber die Verhältnisse desselben gegen andere chemische Reagentien nicht studirt worden sind, und da man ausserdem nicht weiss, ob nicht noch eine an Chlor reichere Verbindung existirt und gebildet wird, wenn man die Einwirkung des Chlors fortsetzt, so will es mir scheinen, dass noch keine genügende Data vorhanden sind, um sich einen Begriff von der wirklichen Constitution dieser Verbindung machen zu können, so dass ich es noch für am besten halten muss, sie mit der empirischen Formel $C^{14}H^{11}Cl^{5}O^{2}$ zu bezeichnen.

Nitrochlorphanolsäure.

Leitet man Chlor in den Theil von Steinkohlenöl, dessen Siedepunkt zwischen + 180° und 200° liegt, und wird das Product darauf mit Salpetersäure behandelt, so bekommt man nach Laurent[1]) eine eigenthümliche Säure, welche dadurch gereinigt wird, dass man sie mit Wasser wäscht und dann mit Ammoniak behandelt. Nach dem Auflösen des Ammoniumoxydsalzes in siedendem Wasser bleibt beim Filtriren ein Theil von einem braunen Körper auf dem Filtrum zurück. Wird die Säure dann aus der Lösung durch Salpetersäure wieder ausgefällt und darauf mehrere Male mit Alkohol umkrystallisirt, so erhält man sie rein.

Diese Säure ist gelb, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Beim raschen Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe zersetzt sie sich mit Feuer-Erscheinung. Sie krystallisirt in geschobenen Prismen mit rhombischer Basis. Die Zusammensetzung der ungebundenen Säure fand Laurent wie folgt:

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 380.

	Gefunden	Berechnet
C^{12}	34,70	34,61
H^{3}	1,55	1,44
Cl^{2}	33,00	34,04
N	—	6,73
O^{6}	—	23,18.

Nach den Resultaten dieser Analyse, so wie auch nach der Bestimmung des Kali's in dem Kalisalze und der des Chlors in dem Ammoniumoxydsalze wird die Formel dafür $= C^{12}H^{2}Cl^{2}NO^{5} + \dot{H}$, worin das Wasseratom durch Basen ersetzt werden kann.

Ausgehend von der Formel der wasserhaltigen Phanolsäure $= C^{12}H^{12}O$ repräsentirt Laurent nach den Substitutions-Ansichten diese Säure mit der Formel $C^{12}H^{5}Cl^{2}XO^{2}$ $(X = NO^{4})$ und er nennt sie Acide phenique nitrobichlorée. Aber da die Säure nicht die Wasserstoffatome in demselben Verhältniss enthält, wie die Säure, welche Berzelius Bichlorphanolsäure genannt hat, so glaube ich, dass ihr keine darauf hinweisende Benennung gegeben werden muss, und ich nenne sie daher, so lange nicht noch mehrere Salpetersäure-haltige Säuren von den bekannten Chlorphanolsäuren bekannt geworden sind, bis auf Weiteres nur *Nitrochlorphanolsäure*.

Das *Kalisalz* dieser Säure krystallisirt in schönen glänzenden Blättern, die im reflectirten Lichte mit einer goldgelben und mit einer Carmoisinfarbe schimmern. Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt in orangerothen Blättern, welche einem Theil nach unzersetzt sublimirt werden zu können scheinen.

Butyronsalpetersäure.

Laurent und Chancel[1]) haben in einem kurzen Aufsatze angezeigt, dass die Formel, welche frü-

1) Comptes rend. XXV, 883.

her von Chancel für die Butyronsalpetersäure [1]) aufgestellt worden ist, nicht richtig sei. Aber ungeachtet sie nun angeblich die richtige mittheilen, so kann ich sie doch nur mit der Vermuthung anführen, dass sie nun mit $C^6H^4NO^7 + \dot{H}$ ausgedrückt werden müsse, worin das Wasseratom gegen Basen ausgewechselt werden kann. Die Salze derselben von Kali, Ammoniumoxyd und von Silberoxyd, welches letztere krystallisirt, enthalten 2 Atome Wasser, aber ein anderes basisches Silbersalz enthält zwei Atome Silberoxyd und 1 Atom Wasser.

Butyronitril.

In demselben Aufsatze geben Laurent und Chancel an, dass sie ein Butyronitril dadurch hervorgebracht hätten, dass sie Butyramid über glühende Baryterde leiteten. Sie erhielten dabei eine farblose klare Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit Kali Ammoniak entwickelte. Ihre Zusammensetzung ist $= C^8H^7N$. Laurent und Chancel vermuthen, dass die Methode, nach welcher sie hier das Butyronitril darstellten, auch für die Bereitung anderer Nitrile angewandt werden könne.

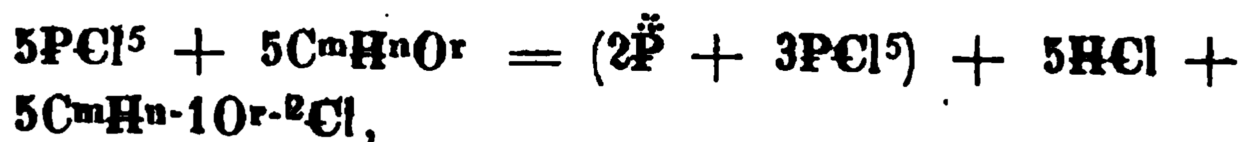
Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf organische Körper.

Cahours [2]) hat in der Kürze einige Resultate angeführt, zu welchen er durch seine Versuche gekommen ist, bei denen er das Verhalten des Phosphorsuperchlorids gegen gewisse organische Körper zu untersuchen beabsichtigte. Dabei glaubt er gefunden zu haben, dass Zimmetsäure, Cuminsäure, Sitinsäure (Oenanthsäure), Aldehyd, Bittermandelöl, mehrere Alkoholarten und andere hier nicht aufgezählte Körper, wenn man sie mit Phosphorsuperchlorid behandelt, auf eine solche Weise zersetzt werden, dass

---

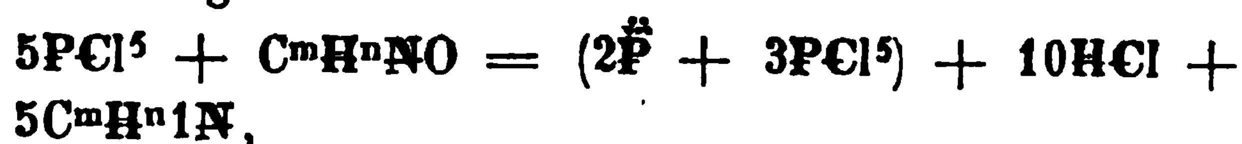
1) Berzelius' Jahresb. 1846, S. 800.
2) Compt. rend. XXV, 724.

wenn man den organischen Körper mit $C^mH^nO^r$ bezeichnet, die Einwirkung nach der folgenden Gleichung geschieht:



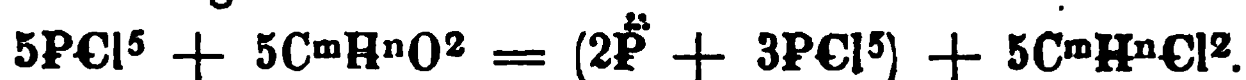
$$5PCl^5 + 5C^mH^nO^r = (2\ddot{P} + 3PCl^5) + 5HCl + 5C^mH^{n-1}O^{r-2}Cl,$$

dass wenn ein Amid, z. B. Butyramid und Benzamid, vorhanden ist, ein Nitril entsteht nach der folgenden Gleichung:



$$5PCl^5 + C^mH^nNO = (2\ddot{P} + 3PCl^5) + 10HCl + 5C^mH^n1N,$$

und dass, wenn man einen Aldehyd mit Phosphorsuperchlorid behandelt, dasselbe nach der folgenden Gleichung verwandelt wird:



$$5PCl^5 + 5C^mH^nO^2 = (2\ddot{P} + 3PCl^5) + 5C^mH^nCl^2.$$

Analysen von Pflanzen und Aschen derselben.

Bley und Diesel[1]) haben eine in Deutschland gezogene Rhabarber untersucht. Mejer[2]) und A. Buchner[3]) haben die rothen Rüben und Etti[4]) die Asche derselben analysirt. Payen[5]) hat seine Beobachtungen über die Vertheilung des Zuckers und einiger anderen Bestandtheile in den weissen Rüben mitgetheilt. Richardson[6]) hat die Asche des rohen braunen Zuckers und der Melasse analysirt. Braconnot[7]) hat eine von Corfu herstammende Kürbisart auf ihre ernährende Beschaffenheit untersucht, welche sehr empfohlen worden war; aber er hat dadurch dargelegt, dass sie in keiner Beziehung das grosse Lob verdient, welches sie sich schon wegen

1) Archiv der Pharm. XLIX, 121.
2) Buchn. Repert. XLV 1.
3) Daselbst, S. 157.
4) Daselbst. S. 187.
5) Compt. rend. XXIV, 909. 985.
6) Philosoph. Magaz. XXXI, 271.
7) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 357.

ihrer ernährenden Kraft verschafft hatte. Knop und Schnedermann[1]) haben ihre chemischen Untersuchungen der Flechten fortgesetzt und nun ihre Untersuchung der Cetearia islandica mitgetheilt. Erdmann[2]) hat die Asche des Rappsamens analysirt. Glasson[3]) hat die Asche des Wallnussbaums untersucht. Kane[4]) hat nicht allein 6 verschiedene belgische für die Hanfcultur, welche ebenfalls beschrieben wird, sich auszeichnende Erden, sondern auch die Asche des darauf gewachsenen Hanfes und ausserdem die Asche von zwei irländischen Hanfsorten analysirt. Die Asche aller dieser Hanfsorten ist durch einen grossen Gehalt an Phosphorsäure characteristisch. Vorher hat er 5 Analysen des Wassers ausgeführt, welches zum Rotten dieser Hanfsorten angewandt wird, und welches sich durch eine grosse Menge von darin aufgelösten Salzen auszeichnet. Rammelsberg[5]) hat ebenfalls die Asche des Hanfsamens und des Hanfstengels analysirt. Rowney und Blow[6]) haben die Asche des Orangenbaums (Citrus aurantium) untersucht, besonders die von der Wurzel, dem Stamme, den Blättern, Früchten und Kernen. Krasso[7]) hat mehrere Beiträge für die Kenntniss der unorganischen Bestandtheile in der Weinrebe geliefert, indem er den ausgepressten Saft aus reifen und unreifen Trauben von vier verschiedenen Arten darauf untersuchte, und ausserdem die Asche sowohl der Traubenschale von

1) Journ. für pract. Chem. XL, 385.
2) Daselbst, XLI, 89.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 343.
4) Philos. Magaz. XXXI, 36. 91.
5) Journ. für pract. Chem. XLI, 350.
6) Philos. Mag. XXX, 271.
7) Ann. der Chem. und Pharm. LXII, 59.

zwei verschiedenen Traubenarten als auch des im Herbst gesammelten Holzes vom Weinstock analysirte. Marck[1]) hat die Asche von Spirogyra quinina analysirt und den Gehalt an Stickstoff in dieser Pflanze angegeben, welcher sehr bedeutend ist. Watts[2]) hat die Asche des Hopfens analysirt, und Chevandier[4]) hat mehrere Holzarten untersucht.

---

1) Archiv der Pharm. LI, 156.

2) Memoirs and Procedings of the chemical Society. Part. 22. p. 392.

3) Compt. rend. XXIV, 269. 418. 596.

Thierchemie.

Verhalten der Nahrungsstoffe zum thierischen Körper.

R. Thomson[1]) hat einige Betrachtungen über das Verhalten der Nahrungsstoffe zum thierischen Körper angestellt, welche sich zum Theil auf eigne Versuche zu gründen scheinen. Indem er einräumt, dass ein Thier häufig die ihm angehörige Wärme unterhalten kann, ungeachtet es nicht besonders andere als proteinartige Stoffe verzehrt, so nimmt er, übereinstimmend mit Liebig, an, dass die Nahrungsstoffe in zwei grosse Hauptklassen eingetheilt werden müssen, d. h. 1) solche, die nur zur Unterhaltung der thierischen Wärme dienen, und 2) solche, welche die eigentlich ernährenden sind. Im Uebrigen ist der Betrag der Wärme-producirenden Nahrung sehr verschieden von dem eigentlich Ernährenden und im Allgemeinen grösser, als erforderlich um zu ersetzen, was von den festen Bestandtheilen verbraucht wird.

Eine Kuh wurde mit Gras gefüttert; sie verzehrte täglich 26,41 Pfund und lieferte 11,13 Pfund Excremente, so dass also der Verbrauch 15,28 Pfund entsprach. Davon betrugen die ernährenden (Stickstoffhaltigen) Theile 1,56 und die Wärme-producirenden 13,1 Pfund. Daraus folgt, dass die ernährenden Theile

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 280.

zu den Wärme-producirenden in dem Verhältnisse wie 1:8$\frac{1}{8}$ stehen. Zufolge der Bestimmungen des vorhandenen Gehalts an Stickstoff verhalten sich die Quantitäten der ernährenden zu den Wärme-producirenden Bestandtheile in

Milch	= 1:2
Bohnen	= 1:2$\frac{1}{2}$
Hafermehl	= 1:5
Roggen	= 1:7
Englischem Waizenmehl	= 1:8
Kartoffeln	= 1:9
Reis	= 1:10
Rüben	= 1:11
Arrow-Root, Tapiokka, Sago	= 1:26
Stärke	= 1:40

Thomson zieht daraus den Schluss, dass das Futter für ein arbeitendes Thier den Nahrungsstoff in einer Quantität enthalten muss, welche zwischen den von Milch und Waizenmehl fällt, je nachdem es mehr oder weniger angestrengt wird, und dass die Stickstoff-haltigen Bestandtheile in dem Futter vergrössert werden müssen, wenn das Muskelsystem mehr angestrengt wird, was aber nicht bis zu einem höheren Grade stattzufinden braucht, als dass die Stickstoff-haltigen Bestandtheile in dem Futter der Hälfte der Wärme-erzeugenden entsprechen. Legt man den Gehalt an Stickstoff in den Nahrungsstoffen für ihre Vergleichung unter sich zu Grunde, so würde man nach Thomsons Versuchen den Schluss ziehen, dass 100 Pfund Bohnen eben so viel ernährende Wirkung ausüben, wie 1160 Pfund Stärke. Dass aber hierin nicht eine richtige Vergleichungsweise liegt, scheint aus einigen Versuchen zu folgen, welche Thomson in Bezug auf die Bildung von Butter an-

stellte, indem das Futter, womit Kühe gefüttert wurden und welches am reichsten an Stärke oder Zucker war, nicht die grösste Quantität von Butter lieferte, wiewohl man zuweilen hat glauben wollen, dass sich die Butter nur auf Kosten dieser Körper bilde. Es ist nämlich ein gewisses Verhältniss zwischen den Bestandtheilen des Futters erforderlich, um eine richtige Diät hervorzubringen, und wird diese Bedingung erfüllt, so wird auch die Quantität der Butter am grössten. Nach einer zweiten Abhandlung hat Thomson[1]) den Einfluss verschiedener Futterstoffe auf die Bildung von Butter und Milch genauer studirt. Aber ich kann hier daraus keinen Auszug machen, da die Versuche dem Theile der Chemie zu sehr angehören, welcher die Viehzucht berührt.

Befeuchten der Nahrungsstoffe.

Boussingault[2]) hat einige Versuche angestellt um zu erforschen, ob es bei der Fütterung der Kühe nützlich ist, das Heu mit Wasser aufzuweichen oder nicht. Er hat dabei zwar gefunden, dass die Kühe etwas mehr an Gewicht zunahmen, wenn sie befeuchtetes Heu bekamen, dass aber der Unterschied so äusserst geringe war, dass er auch ein Beobachtungsfehler sein konnte und dass er keineswegs den Kosten und der Mühe entsprach, welche dadurch veranlasst werden. Auch fand er keinen Unterschied in der Quantität der dabei producirten Menge von Milch.

Salzen der Nahrungsstoffe.

Derselbe Chemiker[3]) hat auch die Beobachtung gemacht, dass Kochsalz, wenn man es dem Futter zusetzt, womit junge Ochsen aufgefüttert werden, keinen Einfluss auf die Schnelligkeit ausübt, womit sie sich entwickeln oder ihr Gewicht vermehren.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 228.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 249.
3) Daselbst, p. 117, XX, 113.

Kuhlmann [1]) hat Versuche angestellt um zu erforschen, ob kohlensaures Ammoniak, wenn man es dem Futter für Schweine einmischt, zu ihrer Unterhaltung und zur Vermehrung ihres Gewichts beiträgt. Er fand jedoch dabei, dass dieses nicht geschieht, aber er glaubt bemerkt zu haben, dass das kohlensaure Ammoniak zur Vermehrung des Gehalts an Harnstoff im Harn beiträgt. Kohlensaures Ammoniak in Futter.

Bouchardat und Sandras [2]) haben Versuche angestellt, um zu erfahren, welchen Einfluss das Saufen Alkohol-haltiger Getränke beim Mästen hat. Sie fanden, dass diese Getränke nur zur Verdünnung des Magensaftes, Speichels und anderer Flüssigkeiten beitragen. Sie werden von den Venen, hauptsächlich im Magen absorbirt; aber diese Absorption kann auch an anderen Orten stattfinden, besonders wenn diese Getränke im grossen Ueberschuss und zusammen mit Zucker verzehrt werden. Werden Spiritus-haltige Getränke in den Circulationsstrom eingeführt, so sondert sich kein Alkohol ab, und nur ein geringer Theil davon dunstet gasförmig durch die Lungen ab. Während des Respirationsprocesses verwandelt sich zwar ein grosser Theil des Alkohols unmittelbar in Wasser und in Kohlensäure, aber gewöhnlich bildet sich Essigsäure als ein intermediäres Product. Der Alkohol und seine Producte werden im Organismus bald zerstört. Wird er zugleich mit Stärkezucker oder Dextrin in denselben gebracht, so wird er viel rascher zerstört als die letzteren. Alkohol als Nahrungsstoff.

Mulder [3]) hat einige von den proteinartigen Kör- Proteinartige Körper.

---

1) Comptes rend. XXIV, 263.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 448.

3) Chemische Untersuchungen von Mulder. 2. Heft.

pern in gewissen Beziehungen einer genaueren Prüfung unterworfen.

Das Fibrin enthält 1,2 Procent Schwefel. Löst man es in verdünntem kaustischem Kali und setzt man die Lösung eine Zeitlang der Einwirkung der Luft aus, so scheiden Säuren dann ein Protein daraus ab, worin der Schwefelgehalt nur 0,72 Procent ausmacht. Wendet man zu dieser Ausfällung des Proteins schweflige Säure an, so bekommt man ein Protein dessen Schwefelgehalt eben so gross ist, wie der in dem ursprünglichen Fibrin.

Eiweiss enthält 1,6 Procent Schwefel, und das Protein daraus enthält den ganzen Schwefelgehalt, so wie dieses auch nicht reicher an Schwefel erhalten wird, wenn man schweflige Säure zu seiner Bereitung anwendet. Löst man Eiweiss in schwacher Kalilauge mit einem Zusatz von Schwefelblumen, so enthält das daraus mit Essigsäure niedergeschlagene Protein 1,81 bis 2,0 Proc. Schwefel. Wird eine Lösung von Eiweiss in Kali mit Eisenchlorid, Mennige oder braunem Bleisuperoxyd behandelt, so kann dadurch der Gehalt an Schwefel im Protein wohl etwas vermindert werden, aber man kann ihn dadurch doch nicht daraus entfernen. Sowohl Eiweiss als auch die Verbindung desselben mit $\dddot{Cl}$ reagiren auf freiem Schwefel, wenn man sie mit einem Bleisalz behandelt, oder wenn man sie in kaustischem Kali auflöst und blankes Silber hineinstellt. Beide Umstände zeigen sich nicht bei dem Protein. Daraus zieht Mulder den Schluss, dass sich der Schwefel in dem Protein in einer anderen Form befinden müsse, wie in dem Körper, woraus es bereitet worden ist, und er glaubt, dass das Protein dithionige Säure $= S^2O^2$ enthalte. Das Protein enthält keinen Phosphor. Mulder be-

merkt, dass sowohl er selbst, als auch Scherer, Dumas, Cahours u. s. w. einen zu grossen Gehalt an Stickstoff in Eiweiss-Protein angegeben hätten, zuweilen selbst mehr als um 1 Proc. zu hoch. Die richtige Zusammensetzung des Proteins gibt er jetzt folgendermaassen an:

		Nach Abzug von S^2O^2	Nach Abzug von S^2O^2
Kohlenstoff	53,7	53,7	55,0
Wasserstoff	7,0	7,0	7,2
Stickstoff	14,2	14,2	14,5
Sauerstoff	23,5	22,7	23,3
Schwefel	1,6		
	100.	97,6	100.

Die Formel des Proteins ist nach Mulder $= C^{36}H^{25}N^4O^{10} + 2\dot{H}$.

Im Eiweiss findet sich der Schwefel und Phosphor in einer anderen Form enthalten, wie im Protein, und Mulder nimmt an, dass sie in Gestalt von Sulfamid $= SNH^2$ und Phosphamid $= PNH^2$ darin vorkommen. Wird Eiweiss mit Kali von einer gewissen Stärke behandelt, so entwickelt sich Ammoniak, was Mulder dadurch erklärt, dass Wasser zersetzt wird, wodurch das Amid in Ammoniak übergeht, während sich der Schwefel mit dem Sauerstoff zu dithioniger Säure vereinigt. In derselben Art wirkt Chlor auf Eiweiss ein, weil sich dabei ebenfalls Wasser zersetzt, unter Bildung von Ammoniak, welches sich mit einer anderen Portion Chlor zu Salmiak vereinigt, während der Sauerstoff mit einer anderen Portion Chlor zusammentritt zu chloriger Säure, welche mit Protein eine Verbindung eingeht.

Mulder hat das Eiweiss aus Hühnereiern eben

so zusammengesetzt gefunden, wie das aus Blutserum, nämlich aus:

		Nach Abzug von PNH^2	und SNH^2
Kohlenstoff	53,5	53,5	55,6
Wasserstoff	7,0	6,8	7,1
Stickstoff	15,5	13,9	14,4
Sauerstoff	22,0	22,0	22,9
Phosphor	0,4	—	—
Schwefel	1,6	—	—
	100	96,2	100.

Die Formel für das Eiweiss ist nach Mulder = $20 (C^{36}H^{26}N^4O^{11}) + 8SNH^2 + PNH^2$.

Ein Protein von einem constanten Schwefelgehalt, nämlich von 2,4 Procent, soll erhalten werden, wenn man schwefligsaures Gas in eine Lösung von Eiweiss in Kalilauge (welche $\frac{1}{200}$ Kali enthält) einleitet, bis sich etwas Protein daraus niederschlägt. Das Abgeschiedene wird dann abfiltrirt und die klare Flüssigkeit durch Essigsäure ausgefällt.

Mulder gibt an, dass man bei der Bereitung des Proteins aus Eiweiss und besonders aus Casein durch schweflige Säure immer ein wenig von einem in Alkohol löslichen Protein bekommt, und dass diese Modification insbesondere erhalten wird, wenn eine concentrirtere Kalilauge angewandt wurde. Dieses Protein ist in siedendem Alkohol weit auflöslicher als in kaltem. Leitet man Chlor in die Flüssigkeit, aus welcher durch Essigsäure das Protein niedergeschlagen worden ist, so entsteht ein um so stärkerer Niederschlag, je concentrirterer die zum Lösen angewandte Kalilauge war, und je geringer der Niederschlag war, welchen dann Essigsäure hervorgebracht hatte.

Bei der Analyse der Verbindung des Albumins mit Schwefelsäure wurde der Gehalt an dieser Säure =

8,63 Procent und die Verbindung überhaupt so zusammengesetzt gefunden, dass sie aus 1 Atom Schwefelsäure, 1 Atom wasserfreiem dithionige Säure enthaltenden Protein und 1 Atom Wasser besteht. Da schwefelsaures Protein dagegen nur 5,0 Procent Schwefelsäure enthält, so erklärt Mulder die gefundene Zusammensetzung dadurch, dass die sonst mit dem Protein immer verbundene S^2O^2 aus der Verbindung ausgetreten ist, so dass diese nun von 2 Atomen Schwefel-freiem Protein und 1 Atom Schwefelsäure ausgemacht wird. Ueber die Zusammensetzung des salzsauren und gerbsauren Albumins und Proteins hat Mulder ebenfalls Versuche angestellt.

Leitet man Chlorgas eine kurze Zeitlang ($\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde) in eine Lösung von Eiweiss in Wasser, so schlägt sich chlorigsaures Eiweiss nieder, zusammengesetzt nach der Formel $C^{36}H^{25}N^{4}O^{10} + \ddot{C}l$, welches aber ausserdem noch so viel Sulfamid enthält, dass der Schwefelgehalt davon auf 1,4 Procent steigt. Fibrin und Casein bilden analoge Verbindungen. Fährt man mit dem Einleiten des Chlors mehrere Tage lang fort, so erhält man eine andere Verbindung $= C^{36}H^{25}N^{4}O^{18} + 2\dddot{C}l$ welche aber denselben Schwefelgehalt hat, der aber nicht, wie beim chlorigsauren Albumin in Gestalt von Sulfamid darin enthalten ist, sondern als S^2O^2. Die letztere Verbindung verliert bei $+ 100^0$ die Hälfte von der darin gebundenen $\dddot{C}l$.

Mulder theilt ferner einige Erfahrungen mit über die Verbindungen des Proteins und Albumins mit Basen und mit Säuren; über die Einwirkung von Chlor auf Fibrin, Horn, Fischbein, Haare und Casein; über die Zusammensetzung des Caseins, der Krystalllinse, des Oxyproteins, Trioxyproteins, Horngewebes, des

Fischbeins, des Haars, der Menschennägel, der Kuhhufe, Pferdehufe und des Kuhhorns, und er gibt in Betreff der letzteren an, dass sie sämmtlich durch die Einwirkung von Kali die Bildung von Stickstoff-ärmeren Körpern, wie die ursprünglichen, veranlassen. Die Schwierigkeit, daraus einen Auszug zu machen, verhindert mich, darüber specieller zu berichten. Das Hauptsächlichste, was Mulder darüber anführt, scheint jedoch theils in der von ihm für das Protein veränderten Formel zu bestehen, und theils in seiner Behauptung, dass das Protein den Schwefel in Gestalt von S^2O^2 enthält, während derselbe in den Körpern, woraus das Protein bereitet worden ist, in Gestalt von Sulfamid enthalten seyn soll. Ich muss gestehen, dass ich unter den angeführten Thatsachen keine für eine solche Ansicht sprechende Gründe habe auffinden können, und dass es mir vielmehr scheinen will, wie wenn die ursprünglichen Körper, gleichwie auch das Protein, Gemische von mehreren Körpern wären, welche wahrscheinlich wohl gewisse gemeinschaftliche Paarlinge enthalten können, worin aber die Natur von diesen uns noch völlig verborgen ist.

Albumin im Fleisch von Fischen und Hühnern.

Weidenbusch[1]) hat das Albumin in dem Fleische von Fischen und Hühnern untersucht. Er bereitete es auf die Weise, dass er das Fleisch auspresste, die ausgepresste Flüssigkeit zum Sieden erhitzte und darauf das dadurch gebildete Coagulum mit Alkohol und Aether behandelte. Den Schwefel darin bestimmte er durch Erhitzen einer bestimmten Quantität von dem Albumin mit einem Gemische von salpetersaurem Baryt und rauchender Salpetersäure, Verdunsten bis zur Trockne und Glühen. Die geglühete Masse wurde

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LXI, 370.

nach dem Erkalten mit Essigsäure und Wasser behandelt, wobei dann schwefelsaurer Baryt zurückblieb. Die übrigen Bestandtheile wurden durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und Natronkalk bestimmt. Auf diesem Wege fand er:

	Fisch-Albumin.		Hühner-Albumin.	
Kohlenstoff	52,64	52,50	53,05	53,31
Wasserstoff	7,31	7,26	7,10	6,96
Stickstoff	16,48	16,65	15,82	15,69
Schwefel	1,61	1,57	1,55	1,57
Sauerstoff	21,76	21,82	22,29	22,28
Asche	0,20	0,20	0,19	0,19.

Art des Vorkommens von Phosphor in organischen Verbindungen.

Müller [1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass sich der Phosphor, welchen mehrere organische Verbindungen enthalten, vielleicht in mehreren Formen, nämlich theils als Phosphor und theils als Phosphorsäure darin befinde. Er glaubt diesen Schluss aus der Erfahrung ableiten zu können, dass der Gehalt an Phosphor in vielen Fällen ungleich gross gefunden wird, wenn man zur Bestimmung desselben Berthier's Methode anwendet, welche darin besteht, dass man ein bestimmtes Gewicht von zu entweder Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd aufgelöstem Eisen ausfällt, wobei also der Gehalt an Phosphor als phosphorsaures Eisenoxyd bestimmt wird. Pflanzenleim, Horn und Käsestoff gaben den Gehalt an Phosphor gleich gross, ob er mit $FeCl^3$ oder mit salpetersaurem Eisenoxyd bestimmt wurde. Aber Eiweiss und Fibrin gaben den Gehalt an Phosphor grösser, wenn zur Bestimmung das Eisenoxydsalz angewandt wurde, als wenn die Bestimmung mit Eisenchlorid geschah. Müller glaubt daher, dass Eisenchlorid nur den Phosphor angäbe, welcher als Phosphorsäure vorhan-

1) Buchn. Repert. XLVIII, 36.

den ist, dass aber das Eisenoxydsalz auch den zugleich mit ausfälle, welcher als Phosphor und also nicht oxydirt in der organischen Verbindung vorkomme, indem er durch die Salpetersäure oxydirt werde. Im Uebrigen macht Müller auf die zuerst von v. Baumhauer gemachte Beobachtung aufmerksam, dass der Gehalt an Phosphor nicht bloss durch Untersuchung der Asche bestimmt werden müsse, weil bei dem Verbrennen zu Asche zuweilen ein Theil des Phosphors weggehe, besonders wenn die Quantität der vorhandenen Basen nicht hinreiche, die Phosphorsäure zu sättigen.

Einwirkung der chlorigen Säure auf Protein und Leim.

De Vry [1]) hat versucht, chlorige Säure direct auf Protein und Leim einwirken zu lassen, um Verbindungen damit hervorzubringen, und er hat gefunden, dass dabei lösliche Verbindungen hervorgebracht werden, welche wenigstens nicht mit denen übereinstimmen, die durch Einwirkung von Chlor auf Protein oder Leim gebildet werden.

Specifisches Gewicht von Thierstoffen.

Schmidt [2]) hat das specif. Gewicht von mehreren thierischen Körpern zu bestimmen gesucht. Er fand das specif. Gewicht der

Blutkügelchen mit ihrem Gehalt an phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd = 1,2507, aber ohne die Einmischung von diesen unorganischen Körpern = 1,2090.

Muskelfibrin hatte mit seinem phosphorsauren Kalk = 1,2833 und ohne denselben 1,2678 specif. Gewicht.

Albumin (die lösliche Modification aus Hühnereiern) hatte mit Salzen 1,3144 und ohne diese 1,2617 specif. Gewicht.

Sehnen zeigten mit Salzen 1,3011 und ohne dieselben 1,2960 specif. Gewicht.

---

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LXI, 248.
2) Daselbst, S. 156.

Hiernach, und nach der von ihm berechneten Uebereinstimmung zwischen dem Atom-Volumen will Schmidt den Schluss ziehen, dass Muskelfibrin und Albumin in Betreff ihrer Zusammensetzung identisch seyen, dass aber Globulin darin nicht damit übereinkomme.

Epithelium der Schleimhaut.

Gorup-Besanez [1]) hat das Epithelium der Schleimhaut eines Wallfisches untersucht. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol bildete es ein gelbweisses sehr elastisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol fast unauflöslich war, sich aber, wiewohl schwierig, in Kalilauge auflöste, zu einer Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure einen Körper niederschlug, der sich in überschüssiger Essigsäure wieder auflöste. In dem Filtrate bewirkte Kaliumeisencyanür einen neuen Niederschlag. Für sich löste sich das Pulver nur unbedeutend in Essigsäure auf. Ungeachtet es eigentlich keinen reinen und ungemengten Körper ausmachte, so wurde es doch analysirt und dabei procentisch zusammengesetzt gefunden aus

Kohlenstoff	51,53	51,72
Wasserstoff	7,03	7,20
Stickstoff	16,64	—
Sauerstoff	22,32	—
Schwefel	2,48	—

Kohlensaures Ammoniak in der ausgeathmeten Luft.

L. Thompson [2]) hat gefunden, dass die von den Lungen ausgeathmete Luft kohlensaures Ammoniumoxyd in einer solchen Quantität enthält, dass diese innerhalb 24 Stunden für jeden Menschen mehr als 3 Grain beträgt.

Kohlensäure im Blute.

Lehmann [3]) hat gezeigt, dass das Blut sowohl

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 49.
2) Philos. Mag. XXX, 124.
3) Journ. für pratc. Chem. XL, 133.

freie als auch an Alkali gebundene Kohlensäure enthält. Durch Bestimmungen, welche mit dem Blute von Kälbern ausgeführt wurden, hat es sich gezeigt, dass dieses Blut als Mittel von 10 Analysen 0,06759 Procent gebundener Kohlensäure enthält. Ausserdem hat er alle Bestandtheile des Bluts quantitativ bestimmt.

Verhalten des Bluts gegen gewisse Reagentien.

Bonnet[1]) hat einige, zum Theil schon bekannte Reactions-Verhältnisse des Bluts in Bezug auf das Verhalten desselben gegen eine Zuckerlösung studirt. Wird venöses Blut unmittelbar in einer Zuckerlösung aufgefangen, so kann es filtrirt werden, und erst nach längerer Zeit bildet sich in dem Gemisch ein gallertartiges Coagulum von Fibrin, ähnlich dem aus arteriellem Blut, wiewohl nicht so consistent. Aus einem Gemisch des Bluts mit einer Zuckerlösung wurde kein Fibrin coagulirt 1) durch schwache Lösungen von kaustischen oder kohlensauren Alkalien; 2) durch mehrere Salze, namentlich: Kochsalz, Salpeter, Salmiak, Jodkalium, schwefelsaures Natron; 3) durch Abkochungen von Gerbsäure-haltigen Stoffen; 4) durch verdünnte Schwefelsäure, Essigsäure, Oxalsäure; 5) durch alkalische oder saure thierische Flüssigkeiten als Natron-haltige Galle, zersetzten und ammoniakalischen Eiter, Harn, Magensaft, saure Milch; 6) durch dieselben Flüssigkeiten, wenn sie noch nicht in Zersetzung begriffen waren; 7) durch Lösungen von essigsaurem Morphin; 8) durch Abkochungen von Cicuta, Nux vomica, Digitalis, Belladonna; und 8) selbst nicht durch arsenige Säure.

Nach diesen Reactions-Verhältnissen theilt Bonnet die Reagentien in Bezug auf Fibrin und Blutkügelchen in 4 Klassen:

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 189.

1. In solche, welche weder auf die Blutkügelchen noch auf Fibrin verändernd wirken, als Blutserum und Zuckerwasser.

2. In solche, welche die Blutkügelchen lösen, aber die Coagulirung des Fibrins verhindern, als Alkalien, Ammoniaksalze und schwache Säuren.

3. In solche, welche, gleichwie Wasser, die Blutkügelchen lösen, aber nicht die Eigenschaft des Fibrins zu coaguliren bedingen.

4. In solche, welche die Blutkügelchen unangegriffen lassen, aber das Fibrin lösen, als Kochsalz, Salpeter und Jodkalium.

Bonnet studirte diese Reactions-Verhältnisse in der Absicht, um daraus über die medicinischen Wirkungen gewisser Körper einige Schlüsse machen zu können, und er hat auch die Folgerungen mitgetheilt, welche er daraus ziehen zu können glaubt, aber sie gehören nicht der reinen Chemie an.

Brouchier und Coulier [1]) haben ebenfalls ähnliche Reactions-Versuche angestellt mit Chlorkalium, Jodkalium, Bromkalium, neutralem und zweifach-kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Kali, dithionigsaurem Kali, salpetersaurem Kali, neutralem und saurem chromsauren Kali, arsenigsaurem Kali, Alaun, Kochsalz, kohlensaurem Natron, borsaurem Natron, essigsaurem Natron, arsenigsaurem und arseniksaurem Natron, Salmiak, basischem essigsauren Bleioxyd, Eisenvitriol, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul, arseniger Säure, schwefliger Säure, Cyanwasserstoffsäure, ungleich verdünnten Zuckerlösungen und mit Wasser.

Aus diesen Versuchen ziehen sie folgende Schlüsse: 1) schwefelsaures Natron und im Allgemeinen die Kör-

1) Revue Scientifique. XXVIII, 388.

per, welche keine stärkere und unmittelbare Einwirkung auf die Structur der Blutkügelchen ausüben, theilen den venösen Blutkügelchen die künstliche Farbe mit, und auf sie geht der Sauerstoff über, welcher sich in der Lymphe findet. 2) Diese Reaction hat keinen Theil an der anhaltenden Einwirkung des schwefelsauren Natrons auf die Blutkügelchen. 3) Der Widerstand der Blutkügelchen wider ihre Desorganisirung wird insbesondere durch die Umstände erleichtert, welche mit ihrer Neigung zum Anhäufen im Streit stehen.

Poggiale [1]) hat das Blut eines Menschen untersucht, welcher längere Zeit Kochsalz verzehrt hatte. Ausser einen grösseren Gehalt an Kochsalz in einem solchen Blute, welches elliptische Blutkügelchen enthält, fand er, dass es nicht durch Abscheidung der Kügelchen mit schwefelsaurem Natron analysirt werden kann, weil es damit eine klebrige Masse bildet, die nicht filtrirt werden kann. Der abfiltrirte Theil ist zwar farblos, aber er verwandelt sich in einigen Minuten in eine durchsichtige Gelee. Dagegen zeigte sich eine Lösung von Zucker sehr vortheilhaft, um die Blutkügelchen abzuscheiden.

Ausserdem hat Poggiale das normale Blut von Ochsen, Kühen, Kälbern, Hammeln, Kaninchen, Hunden, Katzen, Hühnern und Tauben analysirt, sowohl in Betreff seiner organischen Bestandtheile, als auch besonders der darin enthaltenen in Wasser löslichen und darin nicht löslichen Salze.

Fötal-Blut. Durch Bestimmung des Wassers und der festen Bestandtheile im Placental- und Fötal-Blute vom Menschen, beide durch die Nabelschnur genommen, glaubt Poggiale den Schluss ziehen zu können, dass sie

---

1) Compt. rend. XXV, 110. 198.

einerlei Zusammensetzung haben, und er folgert daraus wiederum, dass 1) das Fötus-Blut mehr feste Bestandtheile enthält, wie das Blut Erwachsener; 2) dass das Fötus-Blut reicher an Blutkügelchen und ärmer an Fibrin ist, wie das Blut von Erwachsenen; 3) dass die Quantitäten von Albumin und Fett im Fötus-Blut dieselben sind, wie im Blut von Erwachsenen, und 4) dass das Fötus-Blut eine grössere Menge von Eisen enthält. Ausserdem hat er das Fötus-Blut von Hunden, Katzen, Kaninchen und Tauben analysirt, und dabei zeigte es sich, dass in der Vermehrung der Kügelchen im Fötus-Blut noch kein allgemeines Gesetz für diesen Umstand erkannt werden kann.

Blut nach dem Einathmen von Aether.

Lassaigne [1]) hat das Blut von Hunden vor und nach dem Einathmen von Aethergas analysirt. Aus den Resultaten seiner Analysen zieht er den Schluss, 1) dass die Quantität des Serums nach dem Einathmen von Aether grösser ist; 2) dass das Globulin eine geringe Verminderung erfährt, und 3) dass der Gehalt an Fibrin unverändert bleibt.

Asche von Hühnerblut.

Henneberg [2]) hat die unorganischen Bestandtheile im Hühnerblut untersucht.

Galle. Krystallisirte Galle.

Platner [3]) gibt jetzt folgendes Verfahren als die beste Methode an, um die krystallisirbare Natron-Verbindung aus Galle darzustellen: Eingetrocknete Galle wird warm in absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung eine Zeitlang in einem verschlossenen Gefässe ruhig stehen gelassen. Nach dem Filtriren und neuem Erwärmen wird die filtrirte Flüssigkeit unter Umschütteln so lange mit Aether versetzt, bis sich daraus eine braune schmierige Masse in reichlicher Menge

---

1) Journ. de Ch med. III, 249.
2) Ann. der Chemie und Pharm. LXI, 255.
3) Journ. für pract. Chem. XL, 129.

abgeschieden hat, welche nach einigen Stunden durch Abgiessen der klaren Flüssigkeit getrennt wird. Diese klare Flüssigkeit wird nun an einen kalten Ort gestellt, und zeigt sich dann anfangs bei der freiwilligen Verdunstung noch etwas von der amorphen Abscheidung, so muss diese durch nochmaliges Abgiessen entfernt werden. Zuletzt fängt dann die Bildung eines krystallinischen Niederschlags an, worauf jedoch zuweilen eine sehr lange Zeit hingehen kann. Die nun so gebildeten Krystalle sind völlig frei von Chlornatrium und vollkommen weiss. Sie werden auf einem Filtrum gesammelt, durch rasches Pressen von der Mutterlauge befreit und dann in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, weil sie sonst leicht zerfliessen.

Farbstoffe der Galle.

Hein [1]) hat sowohl den braunen als auch den grünen Farbstoff in der Galle studirt. Man erhält sie gemengt als einen braunen Rückstand, wenn Gallensteine mit Wasser und Alkohol behandelt werden. Wird dieser Rückstand siedend mit kaustischem Ammoniak behandelt, so löst sich ein Theil davon auf, welcher durch Salzsäure mit grüner Farbe wieder ausgefällt werden kann, während der braune Farbstoff von dem Ammoniak ungelöst zurückgelassen wird.

Der *braune Farbstoff* gibt Ammoniak bei der Destillation, ist unlöslich in Wasser, und wenig löslich in Ammoniak. Kali löst ihn sowohl kalt als auch warm, und die Lösung, welche anfangs braun ist, färbt sich bald nachher grün, und sie gibt dann auf Zusatz von Salzsäure einen grünen Niederschlag, worauf, wenn dieser abfiltrirt wird, die Flüssigkeit so tief rothgrün erscheint, dass sie wenig durchsichtig ist. Der grüne Niederschlag löst sich in Ammoniak auf

---

1) Journ. für pract. Chem. XL, 47.

und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure mit einer mehr braunen Farbe wieder ausgefällt. Durch Kochen mit Salzsäure löst sich der braune Farbstoff mit gelber Farbe auf und er wird durch Ammoniak aus dieser Lösung mit grüner Farbe niedergeschlagen. Mit Salpetersäure gibt er die gewöhnlichen Farben-Veränderungen der Galle: Grün, Blau, Violett, Roth und zuletzt beim Kochen eine gelb gefärbte Lösung. Bei der Analyse hat er sich nach Abzug der Asche procentisch zusammengesetzt gezeigt aus:

	Mit 9,326 Procent Asche	Mit 4,301 Procent Asche	
Kohlenstoff	69,68	67,96	68,13
Wasserstoff	7,60	6,21	6,44
Stickstoff	8,84	9,94	9,94
Sauerstoff	13,88	15,89	15,49.

Der *grüne Farbstoff* gibt ebenfalls Ammoniak bei der Destillation, ist unlöslich in Wasser, aber leicht und mit grüner Farbe löslich sowohl in Ammoniak als auch in Kali. Aus der Lösung in Kali wird er durch Salzsäure mit einer etwas braunen Farbe niedergeschlagen und dieser Niederschlag ist wiederum in Ammoniak auflöslich und durch Salzsäure aus diesem fällbar. Kohlensaures Kali löst ihn ebenfalls auf, aber in dieser Lösung bewirkt Salzsäure einen grünen Niederschlag. In Salzsäure löst er sich mit einer schmutzigen braungrünen Farbe auf. Siedender Alkohol löst ihn mit braungrüner Farbe auf und in dieser Lösung bewirkt basisches essigsaures Bleioxyd einen reichlichen braungrünen Niederschlag. Nach Abzug von 7,883 Procent Asche zeigte er einen Gehalt von 65,65 Procent Kohlenstoff und 6,62 Procent Wasserstoff.

Aus diesen Verhältnissen scheint nun deutlich zu

folgen, dass die Farbstoffe, welche die Galle enthält noch nicht in ihrem reinen Zustande dargestellt und dass die Metamorphosen von Gallenbraun in Gallengrün noch nicht erforscht worden sind, in so fern man es einmal dahin bringen dürfte anzunehmen, dass der grüne Farbstoff, wie zuweilen angegeben worden ist, auf Kosten des braunen gebildet werde. Diese beiden Farbstoffe können nämlich Umwandlungen von irgend einem anderen gemeinschaftlichen Körper sein.

Heintz[1]) gibt an, dass die bekannte Reaction der Salpetersäure auf Galle nicht durch wesentliche Bestandtheile der Galle veranlasst werde, sondern dass sie nur von dem braunen Farbstoff herrühre.

Gallensteine. Hein[2]) hat 6 Proben von Gallensteinen untersucht und die dabei erhaltenen Resultate in der folgenden Uebersicht tabellarisch zusammengestellt:

---

1) Poggend. Ann. LXX, 136.

2) Journ. für pract. Chem. XL, 47.

	1	2	3	4	5	6
Zahl der angewandten Steine	5	1	2	15	11	21
Farbe im Stücke	ocherbraun	schwarzbraun	graugelb	gelb	braun	braungrün
Farbe im Pulver	ochergelb	caffeebraun	hellgrau	hellgelb	dunkelgelb	ochergelb
Grösse der Steine	Haselnuss bis Kastanien.	Wallnuss	Wallnuss	Erbsen bis Bohnen	Vicia-Bohnen	Linsen bis Kastanien
Form	Unregelmässig	kugelig	walzig	facettirt	facettirt	unregelmässig
Fügung des Kerns	klüftig	undeutlich	strahlig – klüftig	klüftig	strahlig	schalig
Fügung der Schale	schichtig	schichtig	schichtig	schichtig	schichtig	schalig
Bruch	matt	matt	matt	matt	glänzend	matt
Festigkeit	mürbe	spröde	weich	weich	mürbe	fest
Gewicht absolutes in Granen	11,735	9,154	9,464	12.609	4,947	10,769
Gewicht specifisches	1,062	1,270	1,053	1,041	1,069	1,056
Trocknenverlust	4,878	19,179	3,263	2,886	1,974	2,795
Asche	0,588	6,779	1,578	0,497	2,145	0,279
In Wasser lösliche Stoffe und Verlust	8,210	10,139	5,014	7,557	3,792	10,472
In Alkohol lösliche Stoffe Cholesterin	82,815	8,250	82,274	78,058	84,948	76,902
In Alkohol lösliche Stoffe Verseifbares Fett	1,499	2,700	1,113	4,272	2,295	7,513
Rückstand von Ammoniak gelöst	0,457	1,116	0,695	0,517	0,127	0,834
Rückstand darin unlöslich	1,533	52,837	6,063	6,213	4,719	1,205
	100	100	100	100	100	100.

Bley[2]) hat einen Gallenstein analysirt, welcher sich bei einer Frau gebildet, die an Engbrüstigkeit gelitten hatte. Er fand darin einen Gehalt von 96 Procent Cholesterin. Der Rest bestand aus Biliphaein, Gallenschleim, Farbstoff und phosphorsauren Kalk, so wie einer Spur von dem Kalksalz einer organischen Säure.

Schweinegalle. Die Schweinegalle, welche sich durch die Eigenschaft von Essigsäure gefällt zu werden auszeichnet, ist von Gundelach und Strecker[2]) zum Gegenstande einiger Untersuchungen gemacht worden. Die Schweinegalle ist eine etwas zähe Flüssigkeit, welche schwach alkalisch reagirt, und welche ungefähr 88,8 Procent Wasser enthält, während der feste Rückstand davon in 100 Theilen besteht aus:

In Alkohol Unlöslichem, hauptsächlich Gallenschleim	5,3
Einem durch Aether fällbaren Theil: hycholinsaurem Natron	74,8
Fett, Cholesterin und etwas hycholinsaures Natron	19,9.

Setzt man eine concentrirte Lösung von einem alkalischen Salze oder von einem kaustischem Alkali, zu einer concentrirten Lösung von dem Hauptbestandtheil der Schweinegalle oder zu der Galle selbst, so bildet sich ein Niederschlag, welcher vollkommen unkrystallinisch ist, ausgenommen den Fall, wo man kaustisches Ammoniak dazu anwendet, indem er sich dann unter einem Mikroscope aus kleinen Nadeln bestehend zeigt. Dieser Niederschlag rührt davon her, dass die Verbindungen der Hycholinsäure mit Alkalien so höchst schwer löslich in alkalischen Salzen oder in kaustischen Alkalien sind.

---

1) Archiv der Pharm. XLIX, 271.
2) Ann. der Ch. und Pharm. LXII, 205.

Wird Schweinegalle zu Asche verbrannt, so besteht diese hauptsächlich aus kohlensaurem Natron, mit einer geringen Einmischung von Chlornatrium. Ausserdem zeigen sich darin Spuren von phosphorsaurer Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul, Kali und von Schwefelsäure. Die ganze Quantität der Asche beträgt von der trocknen Galle 11,5 Procent, und davon beträgt wiederum das Chlornatrium 1,5 und der Schwefelgehalt 0,47 Procent.

Da man weder durch Thierkohle noch durch partielle Fällung mit Aether diese Galle entfärben kann, und da der Niederschlag in dem letzten Falle ein Gemenge von hycholinsaurem Natron, Kali und Ammoniak ist, so bereiteten Gundelach und Strecker *hycholinsaures Natron* auf die Weise, dass sie frische Schweinegalle mit etwas Wasser und schwefelsaurem Natron digerirten, wobei sich jenes Salz mit etwas Farbstoff und Schleim abschied. Dieser Niederschlag wurde mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron gewaschen, dann bei + 100° getrocknet und nun mit absolutem Alkohol behandelt, welcher den Schleim ungelöst zurückliess. Die Lösung in dem Alkohol wurde mit Thierkohle entfärbt, filtrirt, mit Aether niedergeschlagen und das gefällte Natronsalz bei + 100° getrocknet. Es war nun eine schneeweisse, leicht pulverisirbare Masse, die in der Luft nicht feucht wurde. Es hat einen rein bitteren Geschmack, durchaus nichts Süssliches, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, und die Lösung in Alkohol wird nicht getrübt, wenn man einen Strom von Kohlensäuregas hineinleitet. Nach dem Trocknen bei + 110° hat es sich bei der Analyse nach der Formel $C^{54}H^{43}NO^{10}\dot{N}a$ zusammengesetzt gezeigt, indem er darin fand:

	Gefunden				Berechnet
C^{54}	65,43	65,57	65,40	65,77	65,85
H^{45}	8,90	8,98	9,03	9,01	8,74
N	3,01	—	—	—	2,84
O^{10}	—	—	—	—	16,27
$\dot{N}a$	6,15	6,14	6,27	—	6,30.

Hycholinsaures Kali, $\dot{K}C^{54}H^{45}NO^{10}$, wird erhalten, wenn man Hycholinsäure in schwacher Kalilauge auflöst, dann schwefelsaures Kali zusetzt und erwärmt. Der sich dann bildende Niederschlag wird getrocknet, mit Alkohol ausgezogen und die filtrirte Lösung mit Aether vermischt, welcher das Salz abscheidet. Dieses Salz ist gleichwie das Natronsalz amorph.

Hycholinsaures Ammoniumoxyd, $N\dot{H}^{4}C^{54}H^{45}NO^{10}$, ist leicht löslich in Wasser, aber schwer löslich in concentrirten Lösungen von Ammoniaksalzen. Es löst sich leicht in Alkohol, aber es wird daraus durch Aether niedergeschlagen. Die Lösung in Wasser verliert Ammoniak, wenn man sie kocht, wird dann trübe und sauer reagirend, und es scheidet sich ein saures Ammoniumoxydsalz daraus ab.

Die Salze von Baryterde, Kalkerde und Bleioxyd lösen sich ein wenig in Wasser, aber leichter in Alkohol.

Hycholinsaures Silberoxyd, $\dot{A}gC^{54}H^{45}NO^{10}$, schlägt sich gelatinös nieder, wird aber dann beim Aufkochen flockig. Es schwärzt sich wenig im Dunkeln, selbst beim Trocknen, ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{54}	56,40	55,87	56,15
H^{43}	7,70	7,53	7,45
N	—	—	—
O^{11}	—	—	—
Ag	18,44	18,78	18,72.

Hycholinsäure.

Die *Hycholinsäure* wird am besten dadurch erhalten, dass man die Lösung des Natronsalzes mit Schwefelsäure ausfällt, den Niederschlag in Alkohol löst, die Lösung mit Wasser fällt und erhitzt, bis sich der Alkohol völlig verflüchtigt hat. Sie bildet dann eine weiche harzartige Masse, schmilzt in Wasser, und kann zu seideglänzenden Fäden ausgezogen werden. In feuchtem Zustande schmilzt sie bei + 100°, aber sie wird fest, wenn man sie längere Zeit unter Wasser liegen lässt, worauf man sie leicht pulverisiren kann, und noch bei + 120° fest bleibt. In Wasser löst sie sich wenig auf, leichter in einem Säurehaltigen Wasser, und ziemlich leicht in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst, und in Aether ist sie nicht vollkommen unlöslich. Mit Schwefelsäure und Zucker gibt sie eine Purpurfarbe, gleichwie alle Gallen. Ihre Zusammensetzung ist bei der Analyse der Formel $C^{54}H^{43}NO^{10}$ entsprechend gefunden worden, indem er bekam:

	Gefunden				Berechnet
C^{54}	69,95	70,18	70,22	69,95	70,28
H^{43}	9,63	9,81	9,57	9,60	9,33
N	3,54	—	—	—	3,04
O^{10}	16,88	—	—	—	17,35,

woraus folgt, dass die Säure wasserfrei ist, oder dass sie kein Wasser abgibt, wenn sie mit Basen in Verbindung tritt.

Die Hycholinsäure kann mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali gekocht werden, ohne dass sie sich verändert; erst wenn die Kalilösung so concentrirt geworden, dass sie sich dem Kalihydrat nähert, fängt eine schwache Entwickelung von Ammoniak an sich einzustellen.

Verdünnte Schwefelsäure verändert sie nicht im Sieden, ersetzt man aber das verdunstende Wasser nicht, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst violett und dann purpurfarbig. Durch Kochen der Säure mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erleidet sie keine Veränderung.

Uebergiesst man die Hycholinsäure mit rauchender Salpetersäure, so entwickeln sich in der Wärme rothe Dämpfe, während sich die Hycholinsäure auflöst. Giesst man die dabei überdestillirende Salpetersäure so oft wiederholt zurück, bis sich keine rothe Dämpfe mehr entwickeln, so setzt sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten Oxalsäure ab, und verdünnt man sie mit vielem Wasser, so scheidet sich daraus, wenn man sie mit Ammoniak sättigt, verdunstet und mit Alkohol vermischt, oxalsaures Ammoniumoxyd ab. Wird dieses Salz daraus entfernt, die Flüssigkeit weiter verdunstet und mit Alkohol behandelt, so bleibt etwas salpetersaures Ammoniumoxyd ungelöst zurück, und die erhaltene Lösung gibt dann einen Niederschlag mit Chlorcalcium, der durch Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt wird, worauf zuletzt ein weisses Salz erhalten wird, welches mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt einen Niederschlag von einem Salz gibt, welches nach einem Zusatz von salpetersaurem Ammoniumoxyd beim Kochen grösstentheils wieder aufgelöst wird und sich beim Erkalten in gelblich gefärbten Massen wieder absetzt. Bei

der Analyse wurde es der Formel $\dot{A}gC^8H^4O^4$ entsprechend zusammengesetzt gefunden, woraus folgt, dass es cholesterinsaures Silberoxyd ist. G. und S. geben an gefunden zu haben, dass das Kalksalz dieser Säure in der Luft metamorphosirt wird, und dass es dabei in das Salz einer anderen Säure übergehe, welche viele Aehnlichkeit mit der Glucinsäure habe. Sie haben ferner einige Reactions-Prüfungen mit dem Destillate angestellt, welches bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Hycholinsäure überging, wonach es scheinen will, dass hier ähnliche Producte gebildet worden waren, wie die, welche durch Behandlung der Choloidinsäure mit Salpetersäure erhalten werden, und welche bekanntlich von Redtenbacher auf eine so schöne Weise genauer erforscht worden sind.

Destillirt man eine Lösung von Hycholinsäure in Schwefelsäure mit saurem chromsaurem Kali, so wirken sie heftig auf einander ein, das Destillat riecht angenehm und oben darauf schwimmen einige fettartige Körper, die ein Gemenge von mehreren fetten Säuren sind. Das Destillat enthält übrigens viele Cyanwasserstoffsäure.

Verdauungs-Process.

Schmidt[1]) hat einige Ansichten über den Verdauungs-Process vorgelegt, wobei er mit Rücksicht auf die Bedeutung, welche dabei dem Pepsin beigelegt worden ist, annimmt, dass dieser Körper von einer organischen Stickstoff-haltigen Verbindung ausgemacht werde, welche mit Salzsäure gepaart ist, und welche er daher *Chlorpepsinwasserstoffsäure* nennt, indem er sie in gewissen Verhältnissen mit der Holzschwefelsäure vergleicht. Unterwirft man den Magensaft der Destillation, so erhält man Salzsäure im Destillate,

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXI, 311.

und der Rückstand hat nicht mehr die Eigenschaft, Albumin aufzulösen u. s. w. Er bemerkt, dass Salzsäure nicht als solche im Magensaft enthalten sein könne, weil, wenn man denselben mit einer nicht hinreichenden Menge von salpetersaurem Silberoxyd ausfälle und den Niederschlag kalt mit verdünnter Salpetersäure behandele, Silber in der abfiltrirten Flüssigkeit aufgelöst gefunden werde. Concentrirte Säuren und Alkalien zersetzen die Chlorpepsinwasserstoffsäure. Beim Neutralisiren mit Kali scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, welcher mit der Salzsäure verbunden war. Sowohl die Lösung als auch der Niederschlag haben beide nun nicht mehr das Verdauungs-Vermögen, und es kann dieses nicht wieder durch Salzsäure hergestellt werden. Wäre dieser Körper im Magensafte als Salz vorhanden, analog dem salzsauren Albumin, so müsste er nach dem Fällen bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäure wieder eben so gut darin zurückgeführt werden können, wie Thonerde, Eisenoxyd und Albumin; aber ganz anders ist das Verhalten, wenn er als Paarling mit dem Radical der Säure in Verbindung getreten ist.

Lehmann[1]) hat ebenfalls einige Versuche über die saure Beschaffenheit des Magensaftes angestellt und zwar bei Hunden, und er hat den Gehalt an Chlorwasserstoffsäure und Milchsäure darin quantitativ angegeben.

Harn. Reactionen auf Menschenharn.

Mialhe[2]) hat eine Menge von ausgeführten Reactionen mitgetheilt, um zu erforschen, ob ein Harn von Menschen sich in einem normalen oder abnormen Zustande befindet. Dabei hat er zugleich ange-

1) Jahrb. für pract. Pharm. XL, 137.

2) Journ. de Pharm. d'Anvers, Aout 1847. — Archiv der Pharm. LII, 319.

geben, sowohl welche Schlüsse in nosologischer Hinsicht aus den beobachteten Reactionen des Harns im abnormen Zustande gezogen werden können, als auch die Methoden beschrieben, nach denen er seine Untersuchungen anstellte. Da aber diese Abhandlung zu sehr der angewandten Chemie angehört, so kann ich hier nur darauf hinweisen.

Bestimmung der Harnsäure.

Heintz[1]) hat die Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn einer genaueren Prüfung unterworfen, und er hat gefunden, dass die Harnsäure sowohl im normalen Harn als auch wenn dieser Traubenzucker, Eiweiss oder die löslichen Bestandtheile des Bluts enthält, mit vollkommner Schärfe bestimmt werden kann, wenn man ihn mit einer Säure vermischt, wozu sich am besten die Chlorwasserstoffsäure eignet, wofern der Harn kein Eiweiss enthält, in welchem Falle die Ausfällung der Harnsäure mit Essigsäure oder Phosphorsäure geschehen muss. Der Verlust, welcher durch eine nicht völlige Unlöslichkeit der Harnsäure in Wasser herbeigeführt wird, geht nicht höher hinauf als zu 0,09 auf 1000 Theile von dem angewandten Harn und er wird nicht grösser, wenn Traubenzucker, Eiweiss oder lösliche Blutbestandtheile vorhanden sind, aber er wird in diesen Fällen durch die Gewichtsvermehrung ausgeglichen, welche dadurch hervorgebracht wird, dass die Harnsäure ein wenig Farbstoff mit sich niederschlägt. Ist dagegen Galle in dem Harn vorhanden, so kann durch sie ein grösserer Verlust entstehen, der jedoch niemals bis zu 0,25 auf 1000 Theile von der angewandten Harnflüssigkeit hinaufgeht.

Bestimmung des Harnstoffs.

In Bezug auf die Einwürfe, welche Krahmer[2])

1) Poggend. Ann. LXX, 122.

2) Journ. für pract. Chem. XLI, 414.

wider die von Heintz vor einigen Jahren angegebene Methode[1]) gemacht hat, nach welcher der Gehalt an Harnstoff im Harn auf die Weise bestimmt wird, dass man den Harn mit Schwefelsäure vermischt und diese längere Zeit darauf einwirken lässt, bis sich der Harnstoff in Ammoniak verwandelt hat, welches dann als Platin-Salmiak ausgefällt wird, um nach diesem die Quantität von Harnstoff zu berechnen, hat nun Heintz[2]) sein Verfahren genauer beschrieben, und er ist dabei in die geringsten Einzelheiten eingegangen, so dass Jeder, der auch nicht Chemiker ist, danach die Bestimmung ausführen kann.

Heintz empfiehlt nun, dass man den Harn zu diesem Endzweck verdunstet, entweder in einem Glasrohr in einem bis zu + 105° erhitzten Luftbade, oder in einem Platintiegel im Wasserbade. Man nimmt ungefähr 6 bis 10 Grammen Harn und setzt vorher ein wenig Chlorwasserstoffsäure hinzu, um das Ammoniak zu binden, was sich während der Verdunstung bildet. Dann setzt man ungefähr 6 Grammen concentrirter Schwefelsäure hinzu und erwärmt allmälig bis zu + 210° bis + 220°, in welcher Temperatur schon aller Harnstoff zerstört wird, unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd, was in einigen Minuten völlig stattgefunden hat. Die Masse wird darauf in sehr wenig Wasser aufgelöst, die Lösung mit Platinchlorid, Alkohol und Aether vermischt, der ausgefällte Platinsalmiak ausgewaschen, gesammelt, getrocknet und geglüht, wo dann nach dem zurückbleibenden Platin der Gehalt an Ammoniak und nach diesem der an Harnstoff berechnet werden kann. Darauf können Correctionen nach be-

---

1) Berzelius Jahresb. 1847, S. 853. 1848, S. 688.

2) Journ. für pract. Chemie XLII, 401.

sonderen Prüfungen und Bestimmungen gemacht werden, nämlich für in dem Harn ursprünglich vorhandenes Ammoniak und Kali, so wie auch für darin vorkommendes Kreatin, welches nach Versuchen von Heintz ebenfalls die Bildung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd in der vorgeschriebenen Temperatur veranlasst. Nach einem in dieser Beziehung angestellten quantitativen Versuche findet sich im Harn so viel Kreatin, dass der Harnstoffgehalt ohne den Abzug desselben um 0,15 auf 1000 Theile Harn zu gross ausfallen würde.

Kreatin im Harn.

Vor einigen Jahren hatte Pelouze angegeben, dass salpetersaurer Harnstoff, wenn man ihn bis + 140° erhitzt, einerseits Kohlensäure und Stickoxydul entwickele und andererseits in salpetersaures Ammoniumoxyd und Harnstoff zerfalle, dass aber darauf das Stickoxydul die auf Kosten des Harnstoffs gebildete Cyanurensäure zersetze, unter Bildung einer neuen Säure, die in Wasser schwer löslich sei und durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt werde. Wiedemann[1]) hat in Magnus' Laboratorium diese Angabe einer Prüfung unterworfen, aber er hat sie nicht bestätigt gefunden. Dagegen fand er, dass vor der Bildung der Cyanurensäure ein anderer Körper dabei hervorgebracht wird, welchen er *Biuret* nennt, und welcher auch beim Erhitzen des reinen Farbstoffs gebildet wird. Das Biuret ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, krystallisirt aus seiner Lösung in Wasser mit 2 Atomen Krystallwasser, welche jedoch bei + 100° daraus weggehen. Aus seiner Lösung in Alkohol krystallisirt es wasserfrei. Die Zusammensetzung desselben wird mit der Formel $C^4H^5N^3O^4$ ausgedrückt. Das Biuret wird von kalter Schwefel-

Erhitzung des salpetersauren Harnstoffs und des Harnstoffs für sich.

Biuret.

1) Journ. für pract. Chem. XLII, 255.

säure unverändert aufgelöst, aber durch anhaltendes Kochen damit zerstört. Aus seinen Lösungen wird es weder durch Basen noch durch Säuren und Metallsalze gefällt. Vermischt man eine Lösung davon mit einer Lösung von Kupfervitriol und Kali, so färbt sie sich schön roth. Wird das Biuret erhitzt, so schmilzt es, gibt Ammoniak ab und verwandelt sich in Cyanurensäure nach folgender Gleichung: $3C^4H^5N^3O^4 - 3NH^3 = 2C^6H^3N^3O^6$. Da der Harnstoff nur Ammoniak zu verlieren braucht, um das Biuret zu bilden, indem $2C^2H^4N^2O^2 - NH^3 = C^4H^5N^3O^4$, so will es auch scheinen, dass der Harnstoff beim Erhitzen zuerst in Biuret und erst darauf in Cyanurensäure verwandelt werde. Betrachtet man mit Berzelius den Harnstoff als Urenoxyd-Ammoniak = $\dot{U}Ak$ (worin $\dot{U} = C^2HNO^2$), so ist das Biuret $= \dot{U}^2Ak$.

Schwefelgehalt im Harn. Nach einigen Versuchen, welche Ronalds[1]) mit Menschenharn angestellt hat, um zu erforschen, ob sich auch Schwefel in einer anderen Form als Schwefelsäure darin befinde, will es scheinen, dass dieses wirklich der Fall sei. Ronalds fällte nämlich eine Portion von dem Harn mit salpetersaurem Baryt aus und bestimmte dann das Gewicht des niedergeschlagenen schwefelsauren Baryts. Als er dann eine andere Portion desselben Harns eintrocknete, den Rückstand mit salpetersaurem Baryt verbrannte und den dabei gebildeten schwefelsauren Baryt bestimmte, so bekam er eine weit grössere Gewichtsmenge davon. Nach Ronalds' Versuchen will es scheinen, dass in 24 Stunden 3 bis 5 Gran Schwefel in einer anderen Form als in Gestalt von Schwefelsäure abgesondert würden.

Ronalds hat ferner auch einige Versuche angestellt, um zu erfahren, ob dasselbe auch mit dem

1) Philos. Magaz. XXX, 253.

Gehalt an Phosphor der Fall sei, und er zieht aus den Resultaten den Schluss, dass der Phosphor im Harne nicht bloss als Phosphorsäure sondern auch noch in einer anderen Gestalt vorkomme. Mir will es jedoch scheinen, wie wenn die dabei angewandte Methode durchaus nicht berechtige, einen solchen Schluss aufzustellen.

Harn von Kälbern und Schafen.

Braconnot[2]) hat den Harn von Kälbern und Schafen vollständig und quantitativ analysirt. Ich führe aus den analytischen Resultaten nichts Anderes an, als dass es sich dabei gezeigt hat, dass der Harn dieser beiden Thierarten unter den darin vorkommenden Salzen hauptsächlich Chlorkalium und nur eine sehr unbedeutende Menge von Chlornatrium enthält.

Bereitung der Hippursäure.

Gregory[2]) hat folgende Bereitungsmethode der Hippursäure mitgetheilt: Man vermischt Pferdeharn mit Kalkhydrat, kocht ihn einige Minuten lang damit und filtrirt die nun sehr entfärbte Flüssigkeit, um sie dann rasch zu verdunsten. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Salzsäure vermischt, worauf sich die Hippursäure daraus absetzt, welche zwischen Löschpapier gepresst nur noch eine blassrothe Farbe hat. Sie wird dann nach der von Schwartz[3]) angegebenen Methode völlig gereinigt. Durch die vorhin angeführte Anwendung von Kalkhydrat wird die häufig gemachte Erfahrung vermieden, dass sich die Hippursäure während der Operation vollständig umsetzt und in Benzoësäure übergeht. Ausserdem kann man dann die Flüssigkeit sehr rasch abdunsten. Nach Gregory kann man auf diese Weise in einem Tage

1) Ann. de Ch. et de Phys. XX, 238.
2) Philos. Magaz. XXXI, 127.
3) Berzelius' Jahresbericht, 1847, S. 901.

mehr Hippursäure bereiten, wie sonst innerhalb einer Woche.

Blauer Harn. Cyanurin. Semmola[1]) hat einen blauen Harn von einem Manne untersucht, welcher an Rheumatismus litt. In der Ruhe setzte der Harn einen blauen Niederschlag ab, worauf die darüber stehende Flüssigkeit hell und klar war. Der Niederschlag war matt, unkrystallinisch, ungleichförmig, unveränderlich in der Luft und in der Sonne, geruch- und geschmacklos, und liess beim Verbrennen ein weisses Pulver zurück, welches kohlensaurer Kalk war. Aether löste bei gewöhnlicher Temperatur den blauen Körper daraus auf, mit Zurücklassung der übrigen Stoffe. Salpetersäure löste ihn unter Brausen mit rother Farbe auf. Durch Chlor wurde die rothe Farbe zerstört. Von Schwefelsäure wurde er wenig verändert, und Salzsäure, Wasser, Alkohol, Ammoniak und Kalilauge wirkten wenig darauf ein. Semmola nennt den blauen Körper *Cyanurin*.

Zuckerbildung im thierischen Organismus. Strahl[2]) gibt an, dass Stärkekleister durch die Nierensubstanz in Zucker umgesetzt wird. Er fand, dass diese Umsetzung innerhalb 4 Stunden bei + 40° stattfindet, sowohl wenn man die zerkleinerte Nierensubstanz selbst oder das Wasserextract daraus darauf einwirken lässt. Der hier vorhandene wirkende Körper unterscheidet sich von dem Pflanzendiastas dadurch, dass er nicht von kohlensauren Alkalien angegriffen wird. Strahl stellte ihn auf die Weise dar, dass er die fein zerriebene Nierensubstanz mit Wasser auszog, die gebildete Lösung filtrirte und mit Alkohol ausfällte, wobei sich ein rothgefärbtes Coagulum niederschlug, welches abfiltrirt und in gelinder

1) Journ. de Ch. med. III, 419.
2) Archiv der Pharm. XLII, 195.

Wärme rasch getrocknet wurde. Dieser Körper wird durch essigsaures Bleioxyd, aber nicht durch Essigsäure gefällt. In einer Lösung desselben, welche mit Essigsäure sauer gemacht worden ist, bewirkt Kaliumeisencyanür keinen Niederschlag.

Fleisch. In Wasser lösliche Bestandtheile desselben.

Die Körper, welche mit Wasser aus Fleisch ausgezogen werden können, sind auf eine ausgezeichnet schöne Weise von Liebig[1]) genauer studirt worden. Liebig schreibt vor, das fein zerhackte Fleisch, am besten von einem mageren Thier, 3 bis 4 Mal mit der Hälfte seines Gewichts kaltem Wasser zu behandeln und die gebildete Lösung durch starkes Auspressen abzuscheiden. Die erhaltene, sauer reagirende Lösung wird im Wasserbade erhitzt, wobei sich das Albumin coagulirt abscheidet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird aufgekocht, wobei sich der Farbstoff coagulirt abscheidet. Die davon abgeschiedene und filtrirte Flüssigkeit wird so lange mit Barytwasser versetzt, als noch ein Niederschlag dadurch entsteht, und dann noch bis zu einem Ueberschuss. Der Niederschlag wird von phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Talkerde ausgemacht. Ammoniak entwickelt sich dabei nicht. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade oder Sandbade bis auf ein geringes Volum verdunstet und die membranähnliche Haut, welche sich dabei fortwährend auf der Oberfläche bildet, von Zeit zu Zeit abgenommen. Wenn die Flüssigkeit dann bis zu $\frac{1}{20}$ ihres ursprünglichen Volums concentrirter geworden und eine dickere Beschaffenheit angenommen hat, so lässt man sie an einem warmen Orte ruhig stehen, wobei dann bald kleine, deutliche, farblose Krystalle anfangen sich zu

---

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXII, 257.

bilden, deren Menge zunimmt, wenn man nur die Flüssigkeit an einen kalten Ort stellt. Diese Krystalle sind unreines Kreatin. Dieses Kreatin hat Liebig in allen Fleischsorten gefunden, und er gibt an, dass Hühnerfleisch am meisten davon enthält, worauf die folgenden Fleischsorten immer weniger enthalten, wie sie in der Reihe auf einander folgen, nämlich das Fleisch vom Marder, Pferd, Fuchs, Reh, Hirsch, Hasen, Ochsen, Schaaf, Schwein, Kalb, Hecht. Schlossberger[1]) hat es seinerseits höchst wahrscheinlich gemacht, dass das Kreatin in dem Fleisch des Kaimann (Alligator) enthalten ist. Gregory[2]) hat das Kreatin in mehreren Fleischsorten quantitativ bestimmt, und er stellt als Resultat von seinem und Liebigs gefundenen Kreatin-Werthen für 1000 Theile Fleisch folgende Tabelle auf:

	Liebig	Gregory	
Hühnerfleisch	3,200	3,210	2,900
Ochsenharz	—	1,375	1,418
Kabliaufleisch	—	0,935	1,700
Taubenfleisch	—	0,825	—
Pferdefleisch	0,720	—	
Ochsenfleisch	0,697	—	
Rochenfleisch	—	0,607	0,000.

Daraus sieht man leicht ein, wie grosse Mengen von dem Fleisch verarbeitet werden müssen, um von dem Kreatin eine hinreichende Quantität zu einer Untersuchung zu bekommen. Im Gehirn, in der Leber und in den Nieren hat Liebig kein Kreatin gefunden.

Kreatin. *Kreatin.* Nachdem es aus der Fleischflüssigkeit angeschossen ist, wird es von der Mutterlauge abfil-

1) Journ. für pract. Chem. XL, 495.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 100.

trirt, mit Wasser und darauf mit Spiritus gewaschen und dann mit. Wasser umkrystallisirt. Ist die Lösung in Wasser gefärbt, so wird sie mit Thierkohle entfärbt. War bei der Bereitung nicht alle Phosphorsäure vollkommen durch Barytwasser ausgefällt worden, so enthält das Kreatin phosphorsaure Talkerde, welche am besten daraus auf die Weise entfernt wird, dass man die siedendheisse Lösung mit Bleioxydhydrat und nachher mit Thierkohle kocht. Die Krystalle des Kreatins sind farblos, durchsichtig, sehr glänzend, dem klinorhombischen System angehörend und im Ansehen sehr ähnlich denen von Bleizucker. Sowohl das krystallisirte als auch das bei + 100° getrocknete Kreatin ist analysirt und dabei zusammengesetzt gefunden worden aus:

	Krystallisirt			Bei + 100° getrocknet	
Kohlenstoff	32,77	32,91	32,41	36,38	36,93
Stickstoff	28,32	28,32	28,32	31,91	32,39
Wasserstoff	—	7,33	7,39	6,96	6,96
Sauerstoff	—	31,44	31,88	24,75	23,72.

Diesem nach berechnet Liebig für das bei + 100° getrocknete Kreatin die Formel $C^8H^9N^3O^4$, und für das krystallisirte die Formel $C^8H^9N^3O^4 + 2\dot{H}$, Die nach diesen Formeln berechneten Procente der Bestandtheile sind:

	Krystallisirt.	Bei + 100° getrocknet
Kohlenstoff	32,22	36,64
Stickstoff	28,19	32,01
Wasserstoff	7,38	6,87
Sauerstoff	32,21	24,43.

Bei + 100° gehen also die in der Formel angedeuteten zwei Atome Wasser weg.

Liebig bemerkt dabei, dass das krystallisirte

Kreatin die Elemente von 1 Atom Glycocoll (Leimzucker) + 1 Doppelatom Ammoniak enthalte.

1000 Theile Wasser von + 18⁰ lösen 13,44 Theile Kreatin auf, aber in siedendem Wasser löst es sich leicht auf. In kaltem Alkohol ist es höchst schwer auflöslich, indem 1 Theil Kreatin 9410 Theile Alkohol erfordert, um davon aufgelöst zu werden. Die Lösung in Wasser schmeckt schwach bitter und widrig, und reagirt vollkommen neutral. Es krystallisirt aus einer Lösung in Barytwasser unverändert wieder aus. Wird es aber damit gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, während kohlensaurer Baryt aus der Lösung abgeschieden wird.

Bleisuperoxyd verändert nicht eine gesättigte Kreatinlösung im Kochen. Löst man Kreatin in einer Lösung von übermangansaurem Kali auf, so wird die Lösung in der Wärme farblos, aber eine bemerkbare Entwickelung von Gas findet dabei nicht statt. Die Flüssigkeit enthält dann kein Kreatin mehr, sie liefert beim Verdunsten weisse Krystalle und kohlensaures Kali.

Durch Säuren wird es in der Kälte nicht verändert, so dass es unverändert daraus wieder anschiesst. Kocht man es damit oder wird es in der Wärme damit verdunstet, so erhält man Krystalle, welche die Säure chemisch gebunden enthalten und welche sich leicht in Alkohol lösen. Hierbei wird ein neuer Körper gebildet, welcher die Eigenschaften einer Base besitzt und welchen Liebig

Kreatinin. *Kreatinin* nennt. Diese Base wird auch erhalten, wenn man trocknes Chlorwasserstoffsäuregas bei + 100⁰ über krystallisirtes Kreatin leitet. Bei dieser Operation findet keine Gewichts-Veränderung statt, weil das Kreatin fast genau dieselbe Quantität Wasser verliert, als das sich bildende Kreatinin an Chlorwas-

serstoffsäure aufnimmt. Leitet man trocknes Chlorwasserstoffsäuregas über Kreatin, welches bei + 100° getrocknet worden ist, so muss es 14,08 Procent an Gewicht zunehmen, was mit 14,46 Procent übereinstimmt, die es bei einem Versuche zunahm. Wendet man daher bei einem solchen quantitativen Versuche getrocknetes Kreatin an, so findet eine Gewichts-Veränderung statt. Aus der Chlorverbindung kann das Kreatinin am besten dadurch erhalten werden, dass man sie in ihrer Lösung mit Bleioxydhydrat kocht, wobei sich basisches Chlorblei abscheidet, während das Kreatinin in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Ist das Kreatinin mit Schwefelsäure verbunden, so wird die Säure am besten dadurch abgeschieden, dass man das Salz mit kohlensaurem Baryt kocht und den gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Nach dem Verdunsten der Lösung wird das Kreatinin in Krystallen erhalten, welche dem monoklinometrischen Krystallsystem angehören.

1000 Theile Wasser lösen 87 Theile Kreatinin bei + 16° auf. Von warmem Wasser wird es leichter aufgelöst. Die Lösung in Wasser macht geröthetes Lackmuspapier blau, und bewirkt auf Curcumapapier einen braunen Fleck. Es schmeckt kaustisch. Von siedendem Alkohol wird das Kreatinin in bedeutender Menge aufgelöst, aber bei + 16° lösen sich nur 9,8 Theile in 1000 Theilen Alkohol auf.

Setzt man eine Lösung von Kreatinin zu Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd, Silberchlorid oder Zinkchlorür, so schiessen aus dem Gemisch mit den Silbersalzen Nadeln an und aus dem mit dem Zinksalz runde warzenähnliche Körner, welche unter einem Mikroscope als concentrisch gruppirte Nadeln erscheinen. Mit Kupferoxydsalzen gibt sie schön blaue,

krystallisirbare Salze. Das Kreatinin treibt Ammoniak aus. Da es sich demnach in seinen chemischen Verhältnissen als ein mit einem organischen Körper gepaartes Ammoniak herausstellt, so folgt, dass sein wissenschaftlicher Name *Kreatinin-Ammoniak* werden muss. Seine Formel ist = $C^8H^7N^5O^2$ oder $C^8H^4N^2O^2 + NH^3$, indem die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C^8	42,54	42,48
H^7	6,38	6,19
N^5	37,20	37,17
O^2	13,88	14,16.

Die Bildung des Kreatinins durch Chlorwasserstoffsäure beruht demnach darauf, dass das krystallisirte Kreatin die Elemente von 4 Atomen Wasser verliert, während es beim Trocknen bei + 100° nur die Elemente von 2 Atomen Wasser abgibt.

Kreatinin-Chlorammonium, $C^8H^4N^2O^2 + NH^4Cl$, löst sich leicht in siedendem Alkohol und schiesst daraus beim Erkalten in kleinen, durchsichtigen, farblosen Prismen an, welche von Wasser leicht aufgelöst werden. Durch Verdunsten wird es in breiten, durchsichtigen, sauer reagirenden Blättern erhalten. Es ist analysirt worden.

Kreatininammonium-Platinchlorid, $C^8H^4N^2O^2AmCl + PtCl^2$, schiesst in purpurrothen Prismen an, wenn die Lösung langsam verdunstet, aber in gelbrothen durchscheinenden Körnern, wenn die Verdunstung rasch stattfindet.

Schwefelsaures Kreatinin-Ammoniumoxyd, $C^8H^4N^2O^2\dot{A}m\dddot{S}$, bildet eine weisse Salzmasse, wenn die Lösung davon in Wasser verdunstet wird. Löst man diese Masse in heissem Alkohol auf, so scheidet sie sich beim Erkalten in durchsichtigen, concentrisch grup-

pirten Tafeln wieder ab. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser.

Kreatin und Kreatinin im Harn.

Liebig hat ferner den Körper untersucht, welchen Heintz und Pettenkofer [1]), aber jeder für sich, in dem Harn von Menschen gefunden hatten, und von dem es bereits schon wahrscheinlich gemacht worden war, dass er Kreatin sey. Liebig gibt nun folgende als die zweckmässigste Methode an, um ihn aus dem Harn darzustellen: Der Harn wird mit Kalkmilch und Chlorcalcium vermischt, so lange sich noch phosphorsaure Kalkerde daraus niederschlägt, dann filtrirt und zum Auskrystallisiren der darin vorhandenen Salze verdunstet. Nach der Abscheidung derselben setzt man eine syrupdicke Lösung von Zinkchlorid hinzu, und nach einigen Tagen findet man die Zinkverbindung in gelben runden Körnern auskrystallisirt. Wird darauf diese Zinkverbindung mit Bleioxydhydrat gekocht, so scheiden sich Zink und Chlor als basische Chlorverbindung ab, während das Organische in der Lösung zurückbleibt, woraus es jedoch durch Verdunsten auskrystallisirt erhalten werden kann. Das dabei Auskrystallisirende besteht jedoch aus zwei verschiedenen Körpern, von denen einer in siedendem Alkohol leicht auflöslich, der andere aber schwer löslich ist. Der unlösliche Theil ist gleichwie das, was aus der Lösung in Alkohol zuerst anschiesst, Kreatin, während das Kreatinin in dem Alkohol aufgelöst bleibt. Liebig hat diese beiden aus dem Harn dargestellten Körper untersucht und gefunden, dass sie mit denen aus Fleisch völlig übereinstimmen.

Wiewohl der Harn von Menschen nicht viel von

---

1) Berzelius' Jahresb. 1846, S. 901.

diesen beiden Körpern enthält, so hält ihn Liebig doch für das bequemste Material, um sie daraus darzustellen, und er fügt hinzu, dass gefaulter Harn zwar kein Kreatin mehr enthalte, aber wohl Kreatinin. Ausserdem bemerkt Liebig, dass das Kreatin keine bestimmte Verbindung mit dem Chlorzink eingehe, indem, wenn man eine warme Lösung von Kreatin zu Zinkchlorür setze, reines Kreatin auskrystallisire.

Heintz[1]) hat ebenfalls hierhergehörige Theile des Harns von Menschen untersucht, aber er scheint nicht die Metamorphose des Kreatins im Kreatinin bemerkt zu haben, gleichwie auch nicht das Vorkommen dieser beiden Körper im Harn. Heintz ist durch Analyse dieses Kreatins zu derselben Formel gekommen, wie die von Liebig angegebene, und er hat ebenfalls gezeigt, dass das krystallisirte und lufttrockne Kreatin beim Erhitzen 2 Atome Wasser verliert. Aber als er die Verbindung mit Chlorzink untersuchte und dieselbe nach der Formel $C^8H^7N^3O^2 + ZnCl$ zusammengesetzt fand, so glaubte er für das Kreatin die Formel $C^8H^7N^3O^2$ annehmen zu müssen, so dass also durch das Chlorzink 2 Atome Wasser ausgetrieben würden.

Kocht man Kreatin mit der 10fachen Gewichtsmenge Barythydrat, so entwickelt sich, unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt, Ammoniak. Fällt man dann, wenn die Entwickelung von Ammoniak beendigt ist, den überschüssigen Baryt durch einen Strom von Kohlensäuregas aus, so erhält man aus der abfiltrirten und bis zur Syrup-Consistenz verdunsteten Flüssigkeit, wenn man sie ruhig stehen lässt, ein Netzwerk von breiten, farblosen, durchsichtigen Blättern, die eine neue or-

---

1) Poggend. Ann. LXX, 466.

ganische Base sind, welche Liebig *Sarkosin*, von σαρξ, σαρκος, Fleisch, genannt hat. Sarkosin.

Am reinsten wird das Sarkosin dadurch erhalten, dass man die Lösung mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und im Wasserbade verdunstet. Wird dann Alkohol zugesetzt und damit durchgeschüttelt, so erstarrt das syrupdicke schwefelsaure Salz zu einem weissen krystallinischen Pulver, welches nach dem Waschen mit Alkohol in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Baryt so lange gekocht wird, als sich noch Kohlensäure entwickelt. Die Flüssigkeit wird darauf von dem schwefelsauren und überschüssigen kohlensauren Baryt abfiltrirt, verdunstet und ruhig stehen gelassen, wo dann das Sarkosin in geraden rhombischen Prismen daraus anschiesst, welche an den Enden mit Zuspitzungsflächen versehen sind. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Bei $+100^0$ verändern die Krystalle nicht ihr Ansehen, aber in höherer Temperatur schmelzen sie und sublimiren sich dann ohne Rückstand. Die Sublimation geschieht schon, aber langsam bei 100^0. Das Sarkosin hat folgende Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet
C^6	40,73	40,90	40,45
N	15,84	15,90	15,73
H^7	7,90	7,82	7,86
O^4	35,53	35,38	35,96.

Die Formel dafür ist demnach $= C^6H^4O^4Ak$.

Die Lösung davon reagirt nicht auf Pflanzenfarben und sie hat einen süssen, scharfen etwas metallischen Geschmack. In verdünnten Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von Quecksilberchlorid

bewirkt sie keine Veränderung; wird aber ein Krystall von Sarkosin in eine kalte gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid gelegt, so löst er sich auf und bald nachher bildet sich eine Menge von feinen Nadeln, welche eine Doppelverbindung sind. Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd wird tief dunkelblau gefärbt, wenn man Sarkosin darin auflöst, und nach dem Verdunsten schiessen aus der Lösung dunkelblau gefärbte dünne Blätter an, welche eine Doppelverbindung sind. Wird das Sarkosin mit Salzsäure verdunstet, so erhält man eine weisse Salzmasse, welche aus Alkohol in kleinen durchsichtigen Körnern und Nadeln angeschossen erhalten werden kann.

Sarkosinammonium-Platinchlorid, $C^6H^4O^4AmCl + PtCl^2 + 2\dot{H}$, wird erhalten, wenn man die Lösungen von Sarkosin-Chlorammonium und Platinchlorid vermischt und dann freiwillig verdunsten lässt, wobei es in plattgedrückten Octaedern von honiggelber Farbe anschiesst. Durch Alkohol und Aether kann ein Ueberschuss an Platinchlorid daraus weggenommen werden. Das Krystallwasser geht schon im Wasserbade daraus weg.

Schwefelsaures Sarkosin-Ammoniumoxyd, $C^6H^4O^4\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}$, wird, wie schon oben angegeben worden ist, bereitet. Es löst sich in der 10 bis 12fachen Gewichtsmenge siedendem Alkohol und schiesst daraus beim Erkalten in durchsichtigen, farblosen, vierseitigen, glänzenden Tafeln an. In kaltem Alkohol ist es schwer auflöslich, aber von Wasser wird es leicht aufgelöst, und es schiesst daraus in grossen federähnlichen Blättern an. Die Lösung desselben reagirt sauer. Bei $+ 100^0$ geht das eine Atom Krystallwasser daraus weg.

Als Liebig bemerkt hatte, dass 1 Atom Harnstoff $= C^2H^4N^2O^2$ übrig bleibt, wenn man von 1 Atom krystallisirtem Kreatin 1 Atom Sarkosin $= C^6H^7NO^4$ abzieht, so untersuchte er, ob nicht Kohlensäure und Ammoniak secundäre Producte bei der Einwirkung von Baryt auf Kreatin in Sieden seien, gebildet nämlich in Folge einer Zerstörung des Harnstoffs, und ob nicht auch Harnstoff selbst dabei hervorgebracht werde. In der That fand er, dass wenn man die Operation bei dem Punkte unterbricht, wo die Entwickelung von Ammoniak am stärksten ist und kohlensaurer Baryt niedergeschlagen wird, die Flüssigkeit dann mit etwas Salpetersäure vermischt und verdunstet, eine krystallinische Masse erhalten wird, aus welcher Alkohol salpetersauren Harnstoff auszieht. — Im Übrigen fügt Liebig hinzu, dass Sarkosin dieselbe Anzahl von Atomen der Bestandtheile enthält, wie Lactamid und carbaminsaures Aethyloxyd (Urethan, Dumas).

Sarkosin und Harnstoff sind jedoch nicht die einzigen Producte, welche bei der Einwirkung des Baryts auf Kreatin hervorgebracht werden. Setzt man Wasser zu dem Alkohol, woraus schwefelsaures Sarkosin-Ammoniumoxyd angeschossen ist, und wird die Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt bis zur Syrupconsistenz verdunstet, so schiessen daraus lange, farblose Nadeln oder Blätter an, welche sauer reagiren, aber doch keine Säure sind, weil sie keinen Baryt bilden. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und in 30 Theile Aether. In Lösungen von Silbersalzen, Quecksilberchlorid, essigsaurem Bleioxyd und den Salzen von Kalk und Baryt geben sie keinen Niederschlag. Liebig frägt, ob sie carbaminsaures Aethyloxyd sein könnten? Er bekam davon

eine zu geringe Quantität, um damit eine genauere Prüfung auszuführen.

Verdunstet man die Mutterlauge des Wasserextrats von Fleisch, aus der das Kreatin angeschossen war, weiter und setzt man dann allmälig Alkohol bis zur anfangenden Trübung hinzu, so setzen sich in einigen Tagen gelbe oder weisse Krystalle daraus ab, welche nach dem Abfiltriren von der dicken Mutterlauge mit Alkohol rein gewaschen werden können. Diese Krystalle werden von mehreren Stoffen ausgemacht, unter denen sich auch Kreatin befindet; aber der grössere Theil derselben wird von dem Kalisalze oder Barytsalze einer neuen Säure ausgemacht, welche Liebig

Inosinsäure. *Inosinsäure* genannt hat, von *ις, ινος*, Muskel. War von vorn herein nicht alle Phosphorsäure abgeschieden worden, so ist immer auch phosphorsaure Talkerde darin eingemengt. Die Krystalle werden dadurch gereinigt, dass man sie in heissem Wasser auflöst, die Lösung mit Chlorbarium versetzt, dann filtrirt und erkalten lässt, wobei inosinsaurer Baryt daraus anschiesst, den man nun noch durch Umkrystallisiren reinigt.

Die reine Säure wird auf die Weise erhalten, dass man das Barytsalz mit Schwefelsäure oder das Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie reagirt stark sauer und schmeckt nach Fleischbrühe. Nach dem Verdunsten bildet sie einen Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, welcher aber durch Alkohol in eine harte, feste Masse verwandelt wird, von der sich nur Spuren in dem Alkohol auflösen. Aus ihrer Lösung in Wasser wird sie durch Alkohol unkrystallisirt abgeschieden. Zufolge der Analyse des Barytsalzes ist die wasserfreie Inosinsäure nach der Formel $C^{10} N^2 H^6 O^{10}$ zusammengesetzt.

Inosinsaures Kali, $\dot{K}C^{10}N^2H^6O^{10} + 7\dot{H}$, wird erhalten, wenn man das Barytsalz mit kohlensaurem Kali zersetzt. Es ist leicht löslich in Wasser und schiesst daraus in langen, vierseitigen Prismen an. Von Alkohol wird es nicht aufgelöst und selbst dadurch aus einer Lösung in Wasser niedergeschlagen. Das Krystallwasser geht daraus bei + 100° weg.

Inosinsaures Natron krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol.

Inosinsaurer Baryt, $\dot{B}aC^{10}N^2H^6O^{10} + 7\dot{H}$, bedarf 400 Theile Wasser von + 16°, um aufgelöst zu werden, aber in warmem Wasser ist er leichter auflöslich. Siedendes Wasser löst davon weniger auf als Wasser von + 70°. Kocht man dieses Salz mit weniger Wasser, als zu seiner Lösung erforderlich ist, so scheint der ungelöste Theil eine Veränderung zu erleiden und seine Löslichkeit zu verlieren. Dieses Salz krystallisirt in langen, vierseitigen, perlmutterglänzenden Blättern. Bei + 100° verliert es sein Krystallwasser, und das so getrocknete Salz wurde bei der Analyse folgendermassen zusammengesetzt gefunden:

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	24,46	24,80	23,96
N^2	11,37	11,37	11,18
H^6	2,64	2,59	2,40
O^{10}	31,12	30,83	31,95
$\dot{B}a$	30,41	30,41	30,51.

Inosinsaures Kupferoxyd ist nach dem Trocknen ein hellblaues, unkrystallinisches Pulver, und so gut wie vollkommen unlöslich in Wasser. Es löst sich nicht in Essigsäure, aber leicht und mit blauer Farbe in Ammoniak.

Inosinsaures Silberoxyd bildet einen gelatinösen Niederschlag, wenn man ein lösliches Silbersalz mit freier Inosinsäure vermischt. Es ist etwas löslich in Wasser, aber weniger wenn dasselbe überflüssiges salpetersaures Silberoxyd enthält. Es schwärzt sich im Lichte nur unbedeutend.

Erhitzt man Inosinsäure mit etwas Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, so wird das Superoxyd weiss, und wird die Flüssigkeit dann von überschüssiger Schwefelsäure befreit, so setzt sie beim Verdunsten nadelförmige Krystalle ab. Vermischt man sie in concentrirtem Zustande mit Salpetersäure, so erhält man beim Verdunsten kleine, farblose, körnige Krystalle, welche jedoch nicht genauer untersucht wurden.

Liebig bemerkt, dass die Temperatur beim Verdunsten des Wasserextracts von Fleisch vielen Einfluss auf die Bildung der Inosinsäure dabei habe, indem er zuweilen keine Spur von inosinsaurem Baryt oder Kali erhalten hätte, ungeachtet die Verdunstungs-Temperatur nicht + 100° überstiegen, dass aber die Ausbeute aus den Fleisch derselben Thierart bedeutend gewesen wäre, wenn die Verdunstung bei + 50° bis + 60° geschehen sei. Gregory [1]) gibt an, dass er aus Hühnerfleisch eine bedeutende Quantität von inosinsauren Salzen erhalten habe, aber dagegen keine Spur aus dem Fleisch des Herzens vom Ochsen, der Tauben, Rochen und des Kabliaus, und er glaubt daher, dass diese Säure nur in dem Fleische gewisser Thiere enthalten sei.

Kreatinin im Fleisch.

Aus dem Wasserextract des Fleisches hat Liebig das Kreatinin auf folgende Weise dargestellt: die

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 106.

Flüssigkeit, woraus sich die inosinsauren Salze abgesetzt haben, wird mit ihrer 5fachen Volummenge Alkohol vermischt, wodurch sie sich in zwei Schichten theilt. Die eine schwerere Schicht beträgt den geringsten Theil, ist braun, syrupdick und liefert beim Abkühlen eine Krystallmasse, welche von Chlorkalium ausgemacht wird. Die obere leichtere Schicht wird mit ihrem gleichen Volum Aether vermischt, wodurch sie sich wiederum in zwei Schichten theilt. Die untere schwerere davon besteht hauptsächlich aus milchsaurem Kali, während die obere, Aether-haltige ausser etwas milchsauren Kali grösstentheils Kreatinin enthält, welches durch Verdunsten des Aethers in Krystallen erhalten wird. Will man nur das in dem Wasserextract vorhandene Kreatinin darstellen, so ist es am besten, dass man die nach der Abscheidung der inosinsauren Salze erhaltene Flüssigkeit mit Chlorzink versetzt, worauf dann Chlorzink-Kreatinin daraus anschiesst. Liebig hat durch Analyse bewiesen, dass das so erhaltene Kreatinin dieselbe Zusammensetzung hat, wie das, welches auf andere Weise bereitet wird.

Die Milchsäure wird aus der vorhin angeführten Alkohollösung auf die Weise dargestellt, dass man sie nach dem Verdunsten mit Schwefelsäure oder Oxalsäure versetzt und dann mit der 3 bis 4fachen Volummenge Alkohol vermischt, wobei sich schwefelsaures oder oxalsaures Kali niederschlägt. Darauf wird so lange Aether zugemischt, als dadurch noch ein Niederschlag erfolgt. Die Milchsäure bleibt dann in der Flüssigkeit aufgelöst, und wird durch wiederholte Behandlungen mit Alkohol und Aether gereinigt. Liebig hat die Milchsäure in jedem Fleisch (von Hühnern, Pferden, Füchsen, Hechten) gefunden, und er hat durch Analyse der Salze diese Milchsäure von

Milchsäure im Fleisch.

Kalkerde und Zinkoxyd gezeigt, dass sie mit gewöhnlicher Milchsäure übereinstimmt. Das krystallisirte Kalksalz fand er nach der Formel $\dot{\text{Ca}}\,\overline{\text{L}} + 4\dot{\text{H}}$ und das Zinkoxydsalz nach der Formel $\dot{\text{Zn}}\,\overline{\text{L}} + 2\dot{\text{H}}$ zusammengesetzt, während nach Engelhardt und Maddrell (S. 256) das Kalksalz 5 und das Zinkoxydsalz 3 Atome Wasser enthält. Diese Abweichung schreibt Liebig dem Umstande zu, dass seine Salze während des Verdunstens in der Wärme auskrystallisirt worden waren, während Engelhardt und Maddrell ihre Salze durch Abkühlung erhalten hatten.

Tyrosin. Den im Berzelius Jahresberichte XXVII, S. 638, angeführten, krystallisirenden Körper, welcher durch Erhitzen von Käse mit Kalihydrat erhalten wird, hat Liebig jetzt Tyrosin genannt, von τυρος, Käse.

Bebrüten des Ei's. Baudrimont und Martin Saint-Agne haben gemeinschaftlich eine Abhandlung publicirt, worin sie die Resultate einiger von ihnen angestellter Versuche zur Erforschung gewisser chemischer Erscheinungen beim Bebrüten des Ei's mittheilen. Die Versuche geschahen mit Eiern von Hühnern und von Batracien.

In Betreff der Hühnereier haben sie die ältere Angabe bestätigt gefunden, nach welcher bekanntlich das Ausbrüten am besten bei + 40° vor sich geht. Das Ausbrütten geschieht auch bei + 38°, aber langsamer, und in einer noch niedrigeren Temperatur lässt es sich nicht ausführen. Bei einer Temperatur über + 40° geht es dagegen rascher vor sich, aber die Temperatur darf nicht + 42° überschreiten, weil sich dabei, wiewohl langsam das Albumin coagulirt. Eben so muss das Ausbrüten der Eier in einer At-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 195.

mosphäre geschehen, welche bis zu einem gewissen Grade feucht ist, indem sowohl eine völlig trockne als auch eine mit Wasser vollkommen gesättigte Luft das Küken tödtet, im ersteren Falle dadurch, dass das Ei zu rasch austrocknet, und in dem letzten Falle dadurch, dass das Wasser, welches von dem Ei während des Bebrütens abgegeben wird, nicht abdunsten kann.

Als Resultat ihrer Versuche mit Hühnereiern mag die folgende vergleichende Tabelle angeführt werden, welche über das Verhalten der Eier Rechenschaft gibt, welche nicht dem Brüten unterworfen wurden, und solcher, welche 18 Tage lang dem Brüten ausgesetzt wurden.

		Eier, welche nicht dem Brüten unterworfen wurden.	Eier, welche 18 Tage lang dem Brüten ausgesetzt wurden. Specielle Angaben in Procenten vom Gewicht der Eier.	Eier, welche 18 Tage lang dem Brüten ausgesetzt wurden. Summe in Procenten v. Gewicht der Eier.
Verlust während des Brütens	Wasser		12,3130	
	Kohlenstoff (als C̈ weggehend)		0,5580	..13,6705
	Stickstoff		0,7128	
	Schwefelwasserstoff?		0,0867	
Verlust während des Trocknens an Wasser u. flüchtigen Stoffen		68,4740	58,4302	58,4302.
Brennbare Stoffe	Fette Stoffe	9,1032	7,5741	
	Stickstoffhaltige u. andere Stoffe	16,3198	14,3038	..23,8939
Aufgenommener Sauerstoff		—	1,8936	
Sauerstoff der Schwefelsäure im Ei		—	0,1224	
Mineralische Stoffe	Kohlensaurer Kalk	4,8300	4,8300	
	Phosphorsaurer Kalk	1,0690	1,0690	
	Schwefelsäure	0,2040	Spuren	.. 5,8990
	Andere Salze	Spuren	Spuren	
	Kieselsäure	Spuren	Spuren	

Die Eier der Natter geben ebenfalls beim Bebrüten Kohlensäure und Stickstoff, während sie Sauer-

stoff aus der atmosphärischen Luft aufnehmen. Auch geben die Eier der Eidexe und der Gartenschnecke Kohlensäure beim Bebrüten.

In Betreff des Frosches haben sie weitläufige Untersuchungen angestellt, sowohl mit dem Froschleich als auch mit der Froschbrut und fertig gebildeten Fröschen. Dabei bestimmten sie quantitativ die verschiedenen flüchtigen und festen Bestandtheile während der verschiedenen Entwickelungsstadien, sowie auch die in verschiedenen Lösungsmitteln löslichen Bestandtheile der festen brennbaren und feuerbeständigen Stoffe.

Eigelb. In Bezug auf einige Bemerkungen, welche Sacc wieder die Untersuchungen des Eigelbs von Gobley gemacht hatte, wobei jener behauptete, dass die von Gobley [1]) angegebenen Bestandtheile: Oelsäure, Margarinsäure, Glycerinphosphorsäure und Milchsäure durch den oxydirenden Einfluss der Luft während der chemischen Processe entstanden seien, hat nun Gobley [2]) seine Versuche mit Eigelb wiederholt und gefunden, dass die angeführten Bestandtheile selbst in einem solchen Eigelb enthalten sind, welches nicht der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen ist. Dagegen fand jetzt Gobley seine frühere Vermuthung nicht bestätigt, nach welcher die erwähnten Säuren im Eigelb in Gestalt von Ammoniumoxydsalzen vorhanden sein sollten, sondern er vermuthet nun, dass sie an phosphorsauren Kalk gebunden und für diesen das Lösungsmittel seien.

Lässt man die ölartige Flüssigkeit, welche erhalten wird, wenn man den klebrigen Theil (Matiere

---

1) Berzelius' Jahresb. 1847, S. 912.

2) Journ. de Pharm. et de Chem. XI, 409. XII, 5.

visqueuse) mit Alkohol und einer Säure zersetzt, ruhig stehen, so scheidet sich daraus ein weicher weisser Körper ab, welcher nach dem Waschen mit Alkohol dieselben Eigenschaften besitzt, wie die von Fremy entdeckte Cerebrinsänre.

Fremy's Oleophosphorsäure scheint in der Hauptsache mit dem von der Cerebrinsäure befreiten Phosphor-haltigen Theil des klebrigen Körpers identisch zu sein, und sie wird, wiewohl etwas schwieriger, unter dem Einflusse von Alkalien und von Mineralsäuren in Oelsäure, Margarinsäure und Glycerinphosphorsäure zersetzt.

Zucker im Eiweiss.

Für die von Winckler gemachte Angabe, dass Milchzucker in der Bebrütung unterworfenen Hühnereiern enthalten sei, hat Budge [1]) die Gegenwart von Zucker dadurch weiter zu beweisen gesucht, dass er nach Trommer's Methode den Theil des Eiweisses, welcher beim Behandeln desselben mit Alkohol ungelöst zurückbleibt, mit kaustischem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd darauf prüfte. Es dürfte aber doch noch erforderlich sein, den Zucker in grösserer Menge daraus darzustellen und ihn dann auf seine Natur genauer zu untersuchen.

Krankheits-Producte. Harnstein eines Ochsens.

Laissaigne [2]) hat einen Harnstein von einem Ochsen untersucht und ihn in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus

Kohlensaurem Kalk	87,8
Kohlensaurer Talkerde	1,5
Basischer phosphorsaurer Kalkerde	Spur
Schleim, Wasser und urinösen Stoffen	10,7

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LXIV, 127.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XIX, 382.

Harnstein von Menschen.

Bley [1]) hat einige Harnsteine von Menschen analysirt. Sie bestanden nicht aus Schichten, sondern bildeten eine poröse Masse, und waren in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

Eiweiss	7,500
Fett	5,000
Oxalsaurem Kalk mit Spuren von eingetrocknetem Schleim . .	12,500
Kohlensaurem Kalk	35,520
Phosphorsaurem Kalk	22,211
Phosphorsaurer Talkerde . . .	12,269
Verlust und Feuchtigkeit . . .	5,000.

Diabetes.

Fonberg [2]) hat gefunden, dass sich zuweilen Buttersäure bildet, wenn man diabetischen Harn freiwillig gähren lässt, unter Entwickelung von Kohlensäure. Die Buttersäure vereinigt sich dabei mit dem Ammoniak, welches durch die Zersetzung des Harnstoffs hervorgebracht wird. In einem solchen Harn zeigten sich stets Harnstoff und Harnsäure.

Als Fonberg die Flüssigkeit untersuchte, welche von einem Diabetes-Patienten ausgebrochen war, so konnte er darin nicht mehr Zucker entdecken, als in dem Brode enthalten war, welches der Patient gegessen hatte. Dagegen glückte es ihm, das Vorkommen des Zuckers in dem Blute darzulegen.

Fettgehalt der Lungen.

Guillot [3]) hat einige Versuche angestellt, um die Quantität von dem Fett oder richtiger von dem durch Aether ausziehbaren Stoffen in gesunden und in kranken Lungen zu bestimmen. Es zeigte sich dabei, dass die Quantität des Fetts zwar sehr variiren kann,

---

1) Archiv der Pharm. XLXIX, 257.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIII, 360.
3) Compt. rend. XXV, 77.

dass sie aber doch in der Frucht im 8 und 9 Monate grösser ist, wie gleich nach der Geburt. Bei der Frucht stieg sie von 10 bis zu 18 Procent vom Gewicht der getrockneten Lunge, während sie dagegen einen Tag nach der Geburt nicht mehr als 6 Procent betrug.

In allen den Brust-Krankheiten, worin die Respirations-Functionen auf irgend eine Weise gestört sind, vermehrt sich auch der Gehalt an Fett in der Lunge. Bei gesunden Personen beträgt dieser Gehalt gewöhnlich nicht mehr als 10 Procent von Gewicht der trocknen Lunge, während er bei solchen Krankheiten zuweilen auf 15 Procent steigen kann.

Vivianit-Bildung im thierischen Organismus.

Schlossberger [1]) hat einen Fall beschrieben, wo sich in dem Magen eines Strausses an einigen Nägeln, welche dieser Vogel verschluckt hatte, phosphorsaures Eisen (Vivianit) gebildet hatte. Die Nägel waren grösstentheils mit einem ranzig riechenden, ziemlich festen und pflasterähnlichen Körper umgeben, welcher aus zusammengelaufenem und erhärtetem Blut und einer bedeutenden Menge von Fett bestand. Auf dem frischen Bruche zeigte der organische Körper hier und da, und um so mehr je näher den Nägeln, einen hellen weissen Anflug, der sich bei längerer Aufbewahrung in der Luft blau färbte. Bei der Analyse fanden sich darin 25 Procent Wasser und 50 Procent Eisenoxyd. Die Phosphorsäure wurde nicht quantitativ bestimmt. Schlossberger glaubt daher, dass die blauen Absätze, welche man häufig im thierischen Organismus beobachtet hat, von gebildeten Verbindungen der Phosphorsäure mit den Oxyden des Eisens hergerührt hätten.

---

1) Ann. der Chem. u. Pharm. LXII, 382.

Cochenille. Carminsäure.

Warren de la Rue [1]) hat die Cochenille einer genaueren Prüfung unterworfen. Er bereitet den reinen Farbstoff, die *Carminsäure* auf die Weise, dass er die Cochenille mit Wasser auszieht, und den geklärten Auszug mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, die mit Essigsäure sauer gemacht worden ist, ausfällt. Der dadurch gebildete purpurrothe Niederschlag wird gewaschen, dann in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Lösung des Farbstoffs noch ein Mal mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt und der Niederschlag wieder mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die erhaltene und filtrirte Lösung wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit einer noch nicht gereinigten Portion carminsauren Bleioxyds digerirt, wodurch ein Stickstoff-haltiger Körper abgeschieden wird, mit dem die Carminsäure noch verunreinigt ist, wofür sich dann eine demselben entsprechende Quantität Carminsäure aus dem Bleisalze in dem Alkohol auflöst, und die nun wieder filtrirte Flüssigkeit mit Aether vermischt, der noch mehr von dem Stickstoff-haltigen Körper abscheidet. Wird sie nun filtrirt und verdunstet, so erhält man als Rückstand reine Carminsäure, welche jedoch dann noch eine Zeitlang bis zu + 121° erhitzt erhalten werden muss, um sie vollkommen von anhängender Essigsäure zu befreien.

Die auf diese Weise bereitete Carminsäure ist eine purpurrothe, leicht pulverisirbare Masse, die bei diesem Zerreiben ein schön rothes Pulver gibt. Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber schwer löslich in Aether, und sie wird durch diesen

---

6) Philos. Mag. XXXI, 471.

nicht aus ihrer Lösung in Alkohol gefällt. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird sie unzersetzt aufgelöst. Durch Chlor, Jod, Brom und durch selbst verdünnte Salpetersäure wird sie zersetzt. Sie kann bis zu + 136° erhitzt werden, ohne dass sie sich verändert; aber in höherer Temperatur liefert sie unter Entwickelung rother Dämpfe eine saure Flüssigkeit. Ihre Lösung in Wasser reagirt schwach sauer, aber sie absorbirt keinen Sauerstoff aus der Luft. Durch Alkalien nimmt ihre Lösung in Wasser eine stärkere Purpurfarbe an, aber die Lösung derselben in Alkohol bildet damit purpurfarbige Niederschläge. Mit alkalischen Erden bildet ihre Lösung in Wasser purpurfarbige Fällungen. Schwefelsaure Thonerde bildet erst nach einem Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag. Essigsaure Salze von Bleioxyd, Zinkoxyd und Silberoxyd geben ebenfalls purpurrothe Niederschläge, wovon sich der von dem Silbersalz leicht zersetzt und metallisches Silber abscheidet. Salpetersaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd bilden gleichfalls rothe Fällungen. Zinnchlorid und Zinnchlorür fällen nicht, aber sie färben die Flüssigkeit tief roth. Die Carminsäure ist nach der Formel $C^{28}H^{14}O^{16}$ zusammengesetzt, indem er darin fand

	Gefunden		Berechnet
C^{28}	54,17	54,10	54,19
H^{14}	4,58	4,66	4,52
O^{16}	41,25	41,24	41,29

Die Carminsäure enthält keinen Stickstoff, und mit Ausnahme des Kupferoxydsalzes glückte es nicht, noch andere constante Verbindungen derselben mit Basen hervorzubringen.

Dieses *Kupferoxydsalz* bildet sich, wenn man die

Lösung der Carminsäure mit weniger essigsaurem Kupferoxydsalz vermischt, als zur völligen Ausfällung erforderlich ist. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen eine bronzefarbige Masse, welche nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt gefunden wurde aus

	Gefunden		Berechnet
C^{28}	47,62	—	48,05
H^{14}	4,12	—	4,01
O^{16}	—	—	36,61
$\dot{C}u$	11,27	11,78	11,33

Danach will es scheinen, dass entweder die Säure nach dem Trocknen kein chemisch gebundenes Wasser enthält, oder dass das Salz nach dem Trocknen bei + 100 noch Wasser zurückhält.

Nitrococcus-säure.

Nitrococcussäure. Warren de la Rue behandelte 1½ Pfund nicht völlig gereinigter Carminsäure mit 10 Pfund Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht in gelinder Wärme. Dabei entwickelte sich viele salpetrige Säure, und wurde die Flüssigkeit dann 2 Stunden lang in Sieden erhalten und darauf erkalten gelassen, so bildete sich eine krystallinische Masse, welche aus Oxalsäure und einer neuen Säure, der Nitrococcussäure, bestand.

Vermischt man die Lösung der krystallisirten Masse in siedendem Wasser so lange mit salpetersaurem Bleioxyd, bis sich kein Niederschlag mehr bildet, so wird oxalsaures Bleioxyd ausgefällt, und die davon abfiltrirte gelbe Lösung setzt, nachdem sie durch Verdunsten concentrirt worden ist, noch etwas oxalsaures Bleioxyd ab, aber darauf nach noch weiterem Verdunsten eine reichliche Menge von gelben rhombisch-prismatischen Krystallen, welche kein Blei ent-

halten, und welche dann noch durch Umkrystallisiren gereinigt werden müssen.

Diese Krystalle sind die Nitrococcussäure. Sie lösen sich zwar in kaltem Wasser auf, aber leichter in warmem. Von Alkohol werden sie ebenfalls, aber noch leichter von Aether aufgelöst. Alle diese Lösungen färben die Haut gelb. Die Säure löst Eisen und Zink auf, und sie nimmt dabei eine dunkle Farbe an. Durch Schwefelammonium wird sie zersetzt, indem sich unter Abscheidung von Schwefel eine neue Säure bildet, welche jedoch noch nicht untersucht worden ist. Alle Salze der Nitrococcussäure sind in Wasser löslich, und die meisten auch in Alkohol. Beim Erhitzen zersetzen sie sich mit gewaltsamer Detonation. Die bei + 100° getrocknete Säure wurde nach der Formel $C^{16}H^{5}N^{3}O^{16} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden, indem er bei der Analyse folgende Resultate bekam:

	Gefunden							Berechnet
C^{16}	33,67	33,60	33,95	34,11	33,72	33,82	33,44	33,45
H^{5}	1,98	1,98	1,82	1,87	1,93	1,87	1,89	1,74
N^{3}	15,09	14,92	14,97	—	—	—	—	14,63
O^{18}	—	—	—	—	—	—	—	50,18

Die Zusammensetzung der krystallisirten Säure ist $= C^{16}H^{5}N^{3}O^{16} + 4\dot{H}$, aber durch Trocknen bei + 100° gehen 2 Atome Wasser daraus weg. Nach einer theoretischen Berechnung müsste die krystallisirte Säure dadurch 5,9 Procent von Gewicht verlieren. Als Mittel von 4 Versuchen wurde der Verlust = 5,96 Procent gefunden.

Nitrococcussaures Kali, $2\dot{K} + C^{16}H^{5}N^{3}O^{16}$, wie es nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt ist, wird am besten dadurch erhalten, dass man eine Lösung der Säure in Aether mit einer Lösung von

Kali in Alkohol vermischt. Es bildet dann einen blassgelben Niederschlag, der mit Aether gewaschen, getrocknet und in möglichst wenigem Wasser aufgelöst wird. Vermischt man nun diese Lösung mit der 5fachen Volummenge Alkohol, so setzt sich das Salz allmälig in ausgebildeten Krystallen daraus ab. Dieses Salz ist auf seinen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kali analysirt worden. Ein Salz, worin die Säure mit 1 Atom Kali verbunden ist, konnte nicht dargestellt werden.

Nitrococcussaures Ammoniumoxyd, $2N\dot{H}^4 + C^{16}H^5N^3O^{16} + \dot{H}$, wie es nach dem Trocknen im luftleeren Raume zusammengesetzt ist, wird am besten dadurch erhalten, dass man trocknes Ammoniakgas in die Lösung der trocknen Säure in Aether bis zu einem Ueberschuss einleitet, worauf es sich allmälig in Gestalt einer grossen Anzahl von Krystallen daraus absetzt. Dieses Salz ist flüchtig und lässt sich sublimiren, wobei es aber, wie der Verfasser vermuthet, zersetzt wird. Es wurde auf seinen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Ammoniak analysirt.

Nitrococcussaure Baryterde ist, bei + 100° getrocknet, $= 2\dot{B}a + C^{16}H^5N^3O^{16} + 2\dot{H}$, und wird am besten dadurch erhalten, dass man die Lösungen von der Säure und von Baryt in Wasser vermischt, den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäuregas entfernt, die Flüssigkeit filtrirt und verdunstet, wobei sich das Salz in Krystallen absetzt. Es ist unlöslich in Alkohol. Bei der Analyse wurde es in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	21,96	21,08
H^5	1,38	1,14
N^3	—	—
O^{18}	—	32,71
$\dot{B}a^2$	35,06	34,81.

Nitrococcussaures Silberoxyd ist nach dem Trocknen bei + 100° = $2\dot{A}g + C^{16}H^5N^5O^{16}$. Es kann nicht dadurch bereitet werden, dass man eine Lösung der Säure mit Silberoxyd kocht, indem sich dabei das Salz unter Entwickelung von Kohlensäuregas so zersetzt, dass wenn man aus der Flüssigkeit das Silber durch Chlorwasserstoffsäure abscheidet und sie dann nach dem Filtriren verdunstet, eine ganz andere Säure erhalten wird, welche in langen Nadeln anschiesst, sich wenig in Wasser auflöst, aber von Alkohol und Aether aufgelöst wird. Das nitroooccussaure Silberoxyd wird jedoch erhalten, wenn man eine Lösung der Säure in Wasser kalt mit kohlensaurem Silberoxyd behandelt, und die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunsten lässt, wobei es in langen, voluminösen, gelben Nadeln auskrystallisirt. Das Salz ist auch in Alkohol löslich, und es explodirt etwas über + 200° sehr gewaltsam.

Nitrococcussaures Kupferoxyd wird erhalten, wenn man kohlensaures Kupferoxyd in der Säure auflöst und die Lösung verdunstet, wobei es in blassgrünen Nadeln anschiesst. Es ist analysirt worden.

Warren de la Rue glaubt, dass der Stickstoff in dieser Säure in Gestalt von $\dddot{N}$ enthalten sei, und er betrachtet die bei + 100 getrocknete Säure nach den Substitutions-Ansichten nach der Formel $C^{16}\left\{\begin{matrix}H^3\\ 3\dddot{N}\end{matrix}\right\}O^4$

+ 2$\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt. Seiner Ansicht nach ist diese Säure ein Substitutions-Product von einer Stickstoff-freien Säure, wofür er die Formel $C^{16}\bar{H}^{6}O^{4}$ + 2$\dot{\bar{H}}$ berechnet. Diese Säure ist wiederum wasserhaltige Dragonsäure, von der sie sich aber dadurch unterscheidet, dass sie 2 Atome Basis sättigt, während die Dragonsäure nur 1 Atom Base neutralisirt. Diese Ansicht von der Zusammensetzung stimmt nicht mit den Principien überein, welche mit Paarungs-Verhältnissen verglichen werden könnten. Da es jedoch aus den detonirenden Eigenschaften dieser Säure zu folgen scheint, dass sie eine gepaarte Salpetersäure ist, so folgt auch, dass ihre rationelle Formel eine ganz andere werden muss, wie die vorhin angeführte. Inzwischen zeigt sich dabei in so fern eine Schwierigkeit, als die angestellten Versuche noch keine Vermuthung zulassen, ob aller Stickstoff oder ob nur 1 oder 2 Aequivalente davon zu Salpetersäure oxydirt darin vorkommen. Dass aber wenigstens 2 Atome Salpetersäure darin enthalten sind, scheint aus der Eigenschaft der gepaarten Säure zu folgen, dass sie 2 Atome Basis sättigt, wiewohl sie doch auch eben so gut 1 Atom Salpetersäure und 1 Atom Oxalsäure, als 2 Atome Salpetersäure, enthalten kann. Dass dieses hier der Fall ist, und dass die wasserfreie Nitrococcussäure entweder als $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + \overset{\cdots}{C} + C^{14}\bar{H}^{3}\bar{N}^{2}O^{8}$ oder als eine andere analoge Paarungs-Combination betrachtet werden muss, scheint mir natürlich zu sein. Aber die Versuche lassen nur erst Vermuthungen zu, und sie rechtfertigen noch keine Betrachtungen, wie der Paarling in der Säure wirklich beschaffen ist.

Wird die Flüssigkeit, woraus die Carminsäure durch das Bleioxyd ausgefällt und woraus dann durch Schwe-

felwasserstoff das überschüssige Blei abgeschieden worden ist, bis zur Syrup-Consistenz verdunstet, so setzt sich eine kreideähnliche Masse daraus ab, die sich nach dem Abfiltriren als ein krystallinischer Körper herausstellte. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt nach weiterer Concentration noch mehr davon, und der Rest trocknet zu einer weichen klaren Masse ein, welche sich einem Theil nach in Alkohol und anderen Theils in Wasser auflöst. 3 Pfund Cochenille geben 5 Unzen von dieser weichen Masse, die im Uebrigen nicht weiter untersucht wurde.

Der hierbei erhaltene krystallinische Körper wird mit etwas kaltem Wasser gewaschen und dann dadurch gereinigt, dass man ihn in siedendem Wasser auflöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Zuletzt wird die siedend heisse Lösung in Wasser einige Minuten lang mit Thierkohle behandelt, worauf er aus der filtrirten Flüssigkeit in seideglänzenden Krystallen anschiesst. Die Cochenille enthält davon nur 0,4 Procent. Er ist unlöslich in Alkohol und in Aether. Chlorwasserstoffsäure löst diesen Körper auf, aber beim Verdunsten geht die Säure wieder weg, während dieser Körper in grossen Krystallen daraus anschiesst. Salpetersäure löst ihn mit schwacher Gas-Entwickelung auf und beim Verdunsten der Lösung werden lange Krystalle erhalten, welche eine neue Säure zu sein scheinen. Die damit ausgeführte Analyse ergab Resultate, wonach die Zusammensetzung derselben durch die Formel $C^{18}H^{11}NO^{6}$ ausgedrückt werden kann, nämlich:

	Gefunden			Berechnet
C^{18}	59,36	59,62	59,25	59,668
H^{11}	6,41	6,18	6,29	6,077
N	7,62	7,71	—	7,735
O^{6}	—	—	—	26,520.

Schwefel ist nicht darin enthalten, und Warren de la Rue glaubt, dass es derselbe Körper sei, welchen Liebig[1]) durch Behandeln des Caseins mit Kalihydrat in der Wärme erhalten hat, und welcher jetzt (S. 530) *Tyrosin* genannt worden ist.

Federn der Vögel.

Gorup-Besanez[2]) hat die Federn der Vögel auf den Gehalt an Kieselsäure untersucht, und er hat ihn sehr bedeutend gefunden. Ausserdem gibt er an, dass die Asche davon Eisenoxyd, phosphorsauren Kalk und basisches phosphorsaures Natron enthält, dass aber weder schwefelsaure Salze noch Chlorverbindungen darin vorkommen.

Gerben der Häute.

Bekanntlich besteht beim Gerben der Häute nach dem allgemein gebräuchlichen Verfahren darin hauptsächlich ein Uebelstand, dass die Operation sehr lange Zeit erfordert. Dieser Uebelstand hat nach Turnbull[3]) darin seinen Grund, dass die Häute einen Gehalt an Kalkerde bekommen, wenn sie damit zum Entfernen der Haare behandelt werden. Dieser Kalk kann nach ihm am besten daraus auf die Weise entfernt werden, dass man die mit Kalk enthaarten Häute in eine concentrirte Lösung von Zucker taucht, worin sich der Kalk auflöst. Darauf werden sie gewaschen und mit Gerberlauge behandelt, welche in Folge von Endosmose aufgenommen wird, bei Abschluss der Luft, damit die Gerbsäure nicht in die auf die Haut und den gebildeten Leim schädlich einwirkende Gallussäure übergehe. Abgesehen von den dadurch verminderten Kosten, dass nun eine geringere Menge von Eichenrinde erforderlich wird, können nach Turn-

1) Berzelius' Jahresb. 1848, S. 638.
2) Ann. der Ch. und Pharm. LXI, 46.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXI, 74.

bull auf diese Weise die Häute in $\frac{1}{5}$ der Zeit gegerbt werden, welche sonst dazu erforderlich ist, und wird ausserdem $\frac{1}{5}$ mehr Leder gewonnen, als es ohne diese Verbesserung der Fall ist.

Iljenko[1]) hat die Producte der Fäulniss des thierischen Caseins untersucht. Das Casein dazu wurde auf folgende Weise dargestellt: Gewöhnlicher Käse wurde kalt in kohlensaurem Natron aufgelöst, der dabei zurückbleibende Rahm abgeschieden, der Käsestoff durch Schwefelsäure ausgefällt, und dieser zuletzt mit Alkohol und Aether gewaschen. Darauf wurde er mit Wasser angerührt und in der Sommerwärme längere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt. Dabei entwickelten sich kohlensaures Ammoniumoxyd und Schwefelammonium. Die Flüssigkeit reagirte dann alkalisch. Sie wurde abgegossen, das Ungelöste mit Wasser wieder angerührt, von Neuem abgegossen, und diese Behandlung mehrere Monate lang wiederholt. Die Wasserlösungen wurden zusammengegossen und durch Filtriren von unaufgelösten Theilen befreit.

Producte der Fäulniss des Caseins.

Um in der Lösung die *flüchtigen Theile* zu erforschen, wurde sie mit Schwefelsäure übersättigt, wobei sich Casein abschied, und destillirt. Das Destillat war sauer; es wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und in einer Retorte mit Vorlage destillirt, wobei ein Oel überging, welches mit Aether aus dem Wasser ausgezogen werden konnte, welches sich aber beim Verdunsten des Aethers in der Luft auf die Weise veränderte, dass es Sauerstoff aufnahm und dann saure Eigenschaften zeigte. Dieses Oel wurde wegen Mangel an Material nicht genauer untersucht.

---

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXIII, 264.

Die Natronsalze, welche nach dem Abfiltriren des Oels in der Retorte zurückgeblieben waren, wurden mit Weinsäure destillirt und das Destillat mit kohlensaurem Baryt behandelt. Auf diese Weise wurde eine Lösung von buttersaurem und valeriansaurem Baryt erhalten, die durch ihre ungleich Löslichkeit von einander getrennt werden konnten, indem der buttersaure Baryt weit leichter löslich ist, als der valeriansaure Baryt. Die Barytsalze beider Säuren wurden analysirt und dadurch ihre Natur bestimmt.

Eine andere Portion der Wasserlösung des gefaulten Caseins wurde für sich verdunstet, um die Natur der darin vorhandenen *festen* Bestandtheile zu studiren. Alkohol zog aus dem Rückstande einen Körper aus, dessen Quantität unbedeutend war, und welcher daraus in blättrigen Krystallen anschoss, welche zufolge einer damit ausgeführten Bestimmung des Gehalts an Stickstoff von Leucin ausgemacht zu werden scheinen.

Der nach dem Ausziehen des Leucins gebliebene Rückstand war in Wasser auflöslich und aus dieser Lösung durch Galläpfelinfusion fällbar; der Niederschlag löste sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels. Schwefelsaures Eisenoxyd, Chlorcalcium, Chlorbarium und Platinchlorid bewirkten ebenfalls darin Fällungen. Säuren schlugen daraus einen weissen Körper nieder. Der Niederschlag mit Essigsäure wurde nach dem Trocknen bei + 100° analysirt, und Iljenko glaubt nach den erhaltenen Resultaten, dass dieser Körper lösliches Casein sei.

Iljenko glaubt endlich, gleichwie Mulder, dass Braconnots' Aposepidin nichts anderes als unreines Leucin sei.

Guckelberger[1]) hat einige schöne Versuche angestellt um zu erfahren, ob sich flüchtige Zersetzungs-Producte bilden, wenn man Albumin, Fibrin, Casein und Leim in der Wärme mit wasserhaltiger Schwefelsäure und Braunstein oder Chromsäure behandelt. Er behandelte 1 Theil trocknes Casein mit 3 Theilen Braunstein, 4½ Theil englischer Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser. Die Auflösung des Caseins muss in der mit dem Wasser verdünnten Schwefelsäure bei + 30° bis + 40° geschehen, und die Lösung 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen werden, bevor die Destillation damit ausgeführt wird.

Zersetzungs-Producte von Casein u. s. w.

Im Anfange der Destillation hat das Uebergehende einen eigenthümlichen scharfen, zum Husten und zu Thränen reizenden Geruch, der aber nachher milder wird, und zuletzt riecht das Destillat nach Blausäure und Bittermandelöl. Es reagirt stark sauer. Mit einer Lösung von Eisenoxydul konnte jedoch keine Reaction auf Blausäure hervorgerufen werden. Das Destillat wurde mit Kreide geschüttelt, um die Säure darin zu binden, und dann destillirt, wobei die nicht sauren Producte abdestillirten. Das nicht saure Destillat wurde durch Rectification concentrirt, wobei zuletzt eine milchige Flüssigkeit überging, auf welcher ein gelbes Oel schwamm, welches den scharfen Geruch des Destillats im hohen Grade besass. Die milchige Flüssigkeit klärte sich jedoch nach einiger Zeit unter Abscheidung von einigen Tropfen eines schweren Oels, welches sich in der Luft in eine weisse Krystallmasse verwandelte.

Nachdem eine hinreichende Menge von dem gelben Oel erhalten worden war, wurde es bei unglei-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 39.

chen Temperaturen einer fractionirten Destillation unterworfen, zunächst im Wasserbade, wobei, damit das weniger flüchtige immer wieder in das Destillationsgefäss zurückfliessen konnte, ein in einen sehr stumpfen Winkel gebogenes Ableitungsrohr angewandt wurde, und darauf, als in der Temperatur des siedenden Wassers nichts mehr abdestillirte, wurde ein mehr gebogenes Rohr angewandt, um das nun Ueberdestillirende abzuleiten.

A. a. Was bei + 40° überdestillirte, besass nach der Behandlung mit Chlorcalcium und Rectification alle Eigenschaften von *Essigsäure-Aldehyd*, dessen Natur auch durch Analyse seiner Ammoniak-Verbindung bestätigt wurde.

Aldehyd der Metaceton-säure.

A. b. Was darauf zwischen + 65° bis + 70° überdestillirte, bestand grösstentheils aus einem anderen Körper, welcher schwierig rein und nicht leicht so dargestellt werden konnte, dass er einen constanten Siedepunkt hatte. Es wurde einer neuen Rectification unterworfen. Der Theil, welcher dabei zuerst überging, wurde untersucht. Er war eine farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit, welche bei + 15° ein specif. Gewicht von 0,79 hatte. Sie war in Wasser, Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen auflöslich, reagirte neutral, oxydirte sich aber langsam in der Luft, und rasch in Berührung mit Platinschwarz. Kalilauge wirkte nicht verändernd darauf ein, und beim Behandeln mit salpetersaurem Silberoxyd wurde kein Silber reducirt. Bei der Analyse wurde sie in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

	Ueberdestillirt zwischen 55—60°		Ueberdestillirt zwischen 60—70°		Berechnet
C^6	61,96	61,84	62,03	62,33	62,06
H^{12}	10,42	10,37	10,48	10,79	10,34
O^2	27,62	27,79	27,29	26,88	27,60

Vergleicht man das durch Versuche gefundene specif. Gewicht des Gases dieser Verbindung = 2,169 mit dem nach der Formel berechneten unter der Voraussetzung, dass die Condensation auf $\frac{1}{4}$ stattgefunden hat, wodurch es 2,0105 erhalten wird, so folgt, dass die Formel dieser Verbindung = $C^6H^{12}O^2$ ist, und daraus scheint dann wiederum zu folgen, dass dieser Körper der *Aldehyd der Metacetonsäure* ist, wiewohl die Eigenschaften eines Aldehyds davon noch nicht völlig constatirt worden sind.

A. c. Der Theil des ursprünglichen gelben Oels, welcher zuerst davon abdestillirte, als das Wasser in dem Bade siedete, ist dem grösseren Theil nach ein dritter Körper, welcher in Wasser unlöslich ist, und welcher durch Behandeln mit Wasser gereinigt folgende Eigenschaften besitzt. Er siedet zwischen + 68° und 73°, riecht ätherartig, schmeckt stechend und brennend, und hat 0,8 specif. Gewicht bei + 15°. Von Alkohol und Aether wird er leicht aufgelöst. Er ist neutral, oxydirt sich aber leicht in der Luft. Durch kaustisches Kali wird er braun gefärbt und in der Wärme in eine braune Masse verwandelt. Mit wasserhaltigem kaustischem Ammoniak bildete er eine weisse krystallinische Verbindung, welche schwer löslich ist, besonders in Ammoniak-haltigem Wasser, und welche aus salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber reducirt. Durch Schwefelsäure wird er blutroth, aber beim Erwärmen damit scheidet sich keine Kohle ab. Zufolge seiner Zusammensetzung und sei-

Aldehyd der Buttersäure.

nes Verhaltens gegen Ammoniak scheint seine Formel = $C^8H^8O^2$ zu sein, indem darin gefunden wurden:

	Gefunden		Berechnet
C^8	66,14	66,40	66,66
H^8	11,22	11,22	11,11
O^2	22,67	22,42	22,23

Guckelberger nennt ihn *Buttersäure-Aldehyd*, weil er zu Buttersäure in demselben Verhältnisse steht, wie das zuerst entdeckte gewöhnliche Aldehyd zur Essigsäure. Wird eine Portion von diesem Buttersäure-Aldehyd mit ein wenig Wasser zusammen gebracht und dann unter einer Glocke der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so wird er bald sauer; und wird die gebildete Säure allmälig mit Natron gesättigt und die Flüssigkeit dann mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so bekommt man einen käsigen Niederschlag, der sich bei einer Untersuchung als buttersaures Silberoxyd herausstellte. Wurde eine Portion von diesem Aldehyd mit Wasser und Silberoxyd gekocht, das dabei reducirte Silber abfiltrirt, das aufgelöste Silber dann durch Baryt niedergeschlagen und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt, so schoss beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit ein Salz in concentrisch gruppirten Prismen an, welches sich nach dem darin bestimmten Gehalt an Baryt als buttersaure Baryterde herausstellte.

Buttersäure-Aldehyd-Ammoniak, bereitet auf die vorhin angegebene Weise, zeigt sich unter einem Mikroscope aus spitzen rhombischen Prismen bestehend. Aus der Lösung in Alkohol oder in Aether schiesst es in tafelförmigen Krystallen an, deren scharfen Kanten abgestumpft sind. In der Luft und im feuchten Zustande wird es braun. In der Wärme schmilzt es und in noch höherer Temperatur fängt die geschmol-

zene Masse an zu sieden, worauf sich Tropfen an den kälteren Stellen condensiren, welche bald nachher erstarren. Kalilauge entwickelt daraus in der Kälte kein Ammoniak. Seine Zusammensetzung kann nicht ohne Annahme eines Gehalts an Krystallwasser erklärt werden, so dass sie demnach durch die Formel $C^8H^8O^2 + NH^3 + 10\dot{H}$ ausgedrückt wird, indem die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
C^8	26,74	26,64	26,81
H^{21}	11,84	11,90	11,73
N	7,69	7,94	7,82
O^{12}	—	—	53,64.

Ganz in der Kürze erwähnt Guckelberger eines Versuchs, bei dem er Schwefelwasserstoff in die Ammoniakverbindung des Buttersäure-Aldehyds leitete und dann das Product mit Aether behandelte, welcher einen Schwefel-haltigen ölartigen Körper auszog, der beim Behandeln mit Salzsäure eine krystallisirende Verbindung bildete, und welcher also die Eigenschaften einer Basis zu besitzen scheint.

A. d. Bei der zuletzt über freiem Feuer fortgesetzten Destillation ging eine Flüssigkeit über, welche schwerer als Wasser war, und welche nach dem Behandeln mit Chlorcalcium rectificirt wurde. Was hierbei zwischen + 180 bis + 183° abdestillirte, wurde für sich aufgesammelt und untersucht. Es war eine fast farblose dünnflüssige Flüssigkeit, brach stark das Licht und hatte 1,038 specif. Gewicht bei + 15°. Bei der Analyse stellte es sich als Bittermandelöl heraus, und es besass auch dessen Geruch und übrigen Eigenschaften.

Beim Zutritt der Luft setzte dieses Bittermandelöl allmälig eine weisse krystallinische Substanz ab, wel-

che sowohl in Betreff ihrer Eigenschaften als auch ihrer Zusammensetzung sich als Benzoesäure herausstellte.

B. a. Der Theil des rohen Destillats, welcher schon oben erwähnt wurde, und welcher bei der Abdestillation der nicht sauren Producte in der Retorte mit Kalk verbunden zurückblieb, wurde mit kohlensaurem Natron gefällt. Nach dem Abfiltriren des kohlensauren Kalks wurde die Natronlösung zur Krystallisation verdunstet, wobei zuerst *essigsaures Natron* daraus anschoss und nach weiterer Concentration

B. b. *Ameisensaures Natron*, dessen Natur sowohl durch Analysen als auch durch Prüfung anderer Eigenschaften der Essigsäure und Ameisensäure bestimmt wurde. In Betreff des ameisensauren Natrons fand Guckelberger, dass dieses Salz, worin gewöhnlich der Gehalt an Krystallwasser zu 2 Atomen angegeben wird, auch mit 6 Atomen angeschossen erhalten werden kann, wenn man die Lösung desselben bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es bildet dann feine, seideglänzende Nadeln, welche in der Luft leicht zerfliessen und über Schwefelsäure verwittern.

B. c. Die Mutterlauge, aus welcher dann nach noch weiterem Verdunsten kein essigsaures und ameisensaures Natron mehr anschoss, wurde mit einem Gemisch von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser vermischt. Nach einiger Zeit war schwefelsaures Natron angeschossen und oben auf der Flüssigkeit ein braunes Oel abgeschieden, welches mittelst einer Pipette abgenommen und wiederholt mit seiner gleichen Volummenge Wassers geschüttelt wurde, um die in dem Wasser leichter lösliche Buttersäure aus der Valeriansäure auszuziehen,

welche beiden Säuren schon durch den Geruch darin erkannt werden konnten. Das Waschwasser und die Wasserlösung über den Glaubersalz-Krystallen wurden mit kohlensaurem Natron gesättigt, zur Trockne verdunstet und die trockne Masse mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, wobei ein farbloses Oel überging, welches, wie eine Rectification auswies, aus zwei Körpern bestand, nämlich einem, der zwischen + 130° und 140° überging, und welcher sich bei genauerer Prüfung seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften als *Metacetonsäure* herausstellte, und

B. d. Einem anderen Körper, welcher zwischen + 160° und 165° abdestillirte, und welcher sich bei genauerer Untersuchung als *Buttersäure* erwies.

B. e. Das braun gefärbte Oel (B. c.) wurde ebenfalls der Destillation unterworfen, wobei ein farbloses Liquidum überging, welches einen unangenehmen und den Fettsäuren ähnlichen Geruch hatte. Am Ende der Destillation ging eine Masse über, welche krystallinisch erstarrte und welche sich als *Benzoesäure* zu erkennen gab. Was vor dieser Benzoesäure überdestillirte, wurde

B. f. mit dem Theil zusammengegossen, welcher nach dem Abscheiden der Metacetonsäure und Buttersäure übrig blieb, und welcher in höherer Temperatur als + 165° siedete. Nach dem Sättigen dieser ölartigen und in Wasser theilweise gelösten Säure mit Barytwasser und Verdunsten der Flüssigkeit über Schwefelsäure schossen Salze von mehreren Säuren daraus an. Das Krystallisirende bestand nämlich aus halbkugeligen Drüsen von der Grösse einer Erbse, gemengt mit isolirten prismatischen Krystallen, deren Oberfläche trübe war und verwittert aussah. Ausser-

dem zeigte sich ein noch mehr grobkrystallinisches Pulver, welches in Wasser schwerer löslich zu sein schien, wie jene Drüsen. Nach den damit angestellten theils quantitativen Bestimmungen und theils anderen Prüfungen zeigte es sich, dass die darin enthaltenen Säuren *Capronsäure*, *Buttersäure* und *Valeriansäure* waren.

Darauf destillirte Guckelberger 1 Theil Casein mit 2 Theilen saurem chromsaurem Kali, 3 Theilen Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser. Das erhaltene Destillat zeigte beim Behandeln mit einem Eisenoxydulsalz einen bedeutenden Gehalt an *Cyanwasserstoffsäure*. Es wurde über Kreide rectificirt und das Oel, welches dabei überdestillirte, war ein Gemisch von drei Körpern, welche durch Rectification bei ungleichen Temperaturen getrennt erhalten wurden. Der eine davon ging nämlich bei + 90° über, der zweite zwischen + 90° und + 120°, und der dritte zwischen + 120° bis + 140°.

Die Flüssigkeit, welche zuerst überging, hatte in Gasform ein specif. Gewicht von 2,069 und eine procentische Zusammensetzung von:

	Gefunden		Berechnet
C^6	61,95	61,82	62,06
H^{12}	10,47	10,49	10,34
O^2	27,58	27,69	27,70.

Sie enthielt keinen Stickstoff, kochte für sich nach der Reinigung zwischen + 55° bis 60°, und sie ist also mit der Verbindung identisch, welche vorhin als der Aldehyd der Metacetonsäure, = $C^6H^{12}O^2$ beschrieben worden ist.

Die Portion, welche zwischen + 120° bis 140° überdestillirte, und welche nach wiederholter Rectification einen Siedepunkt von 125° bis 128° zeigte,

hatte 0,813 specif. Gewicht bei + 15°, und einen aromatischen, bitteren und brennenden Geschmack. Sie war farblos und sehr beweglich, leicht löslich in Alkohol und Aether, und bedurfte ihre 4fache Volummenge Wassers, um aufgelöst zu werden. Sie verbrannte mit weisser nicht russender Flamme. Beim Erwärmen mit kaustischem Kali entwickelte sie Ammoniak, und wurde darauf Schwefelsäure zu dieser Kaliflüssigkeit gesetzt und das Gemisch der Destillation unterworfen; so gingen sauer reagirende und nach Valeriansäure riechende Oeltropfen über. Bei der Analyse zeigte sie sich zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	71,81	71,90	72,28
H^9	10,83	10,94	10,84
N	16,79	—	16,86.

Sie ist also sowohl in Betreff ihrer Zusammensetzung als auch in Rücksicht auf ihre Eigenschaften identisch mit dem von Schlieper entdeckten *Valeronitril* = $C^{10}H^9N$. Damit stimmte auch das gefundene specif. Gewicht dieses Körpers in Gasform überein, welches = 2,892 war, während das berechnete = 2,877 ist. Ausserdem wurde dieses auch durch Zersetzung des Körpers mit Schwefelsäure geprüft, wobei schwefelsaures Ammoniumoxyd gebildet wurde, während eine Säure überdestillirte, deren Silbersalz denselben Gehalt an Silber zeigte, wie valeriansaures Silberoxyd.

Die von dem Kalk gebundenen Säuren, welche durch die Destillation des Caseins mit $\dot{K}\dddot{C}r^2$ und Schwefelsäure gebildet worden waren, wurden ähnlich behandelt, wie im Vorhergehenden zur Trennung der Säuren angegeben worden ist, welche bei der Behandlung des Caseins mit Braunstein und Schwefel-

säure hervorgebracht werden. Das Resultat dieser Untersuchung war, dass sie von Cyanwasserstoffsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoesäure, Metacetonsäure und Capronsäure (?) ausgemacht werden.

Bei der zersetzenden Destillation von Albumin, Fibrin und Leim mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, bekam Guckelberger solche Destillations-Producte, dass sie in qualitativer Hinsicht mit den oben für Casein angeführten übereinstimmen, so dass kein anderer Unterschied dabei stattfindet, als dass sie in einem ungleichen relativen Verhältnisse daraus hervorgebracht werden. Das Casein gibt am wenigsten von dem Aldehyd der Essigsäure, darauf folgen Albumin und Fibrin, und der Leim gibt davon am meisten. Dagegen gibt Leim die grösste Quantität Ameisensäure. Casein producirt die grösste Quantität von Bittermandelöl und von Benzoesäure, wovon Leim die geringste Menge liefert. Fibrin gibt am meisten Buttersäure und das Aldehyd der Buttersäure, und Leim liefert am wenigsten davon. Casein und Albumin bringen die geringste Menge von Valeriansäure hervor, während Leim davon die grösste Quantität liefert.

Diese Zersetzungsversuche der hier angeführten vier Stoffe, in Betreff welcher es unläugbar von grosser Wichtigkeit sein würde, sie unter ungleichen Umständen zu wiederholen, und überhaupt die Producte dabei quantitativ zu bestimmen, beweisen die wahrscheinliche Verschiedenheit zwischen Casein, Albumin und Fibrin, so wie auch dass die Körper, welche bis jetzt unter dem Namen Proteinverbindungen zusammengefasst werden, nichts anderes sind als